

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE SUPERFÍCIES SUPER-HIDROFÓBICAS E
OLEOFÓBICAS EM LIGA DE ALUMÍNIO ATRAVÉS DA DEPOSIÇÃO DE
RECOBRIMENTOS SOL-GEL**

ANDREIA ROCHA CANELLA CARNEIRO

Belo Horizonte
2017

Andreia Rocha Canella Carneiro

**DESENVOLVIMENTO DE SUPERFÍCIES SUPER-HIDROFÓBICAS E
OLEOFÓBICAS EM LIGA DE ALUMÍNIO ATRAVÉS DA DEPOSIÇÃO DE
RECOBRIMENTOS SOL-GEL**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Manuel Houmard

Coorientador: Dr. Fábio Augusto de Souza Ferreira

Belo Horizonte
2017

Ao Jenner, maior incentivador deste trabalho, por seu apoio, respeito, paciência, carinho e dedicação. Você faz parte dessa conquista.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a DEUS pela vida! Pela energia e determinação que me foram dadas para lutar e vencer todas as dificuldades.

Ao meu marido Jenner, por me entender, apoiar, incentivar e me fazer acreditar quando eu começava a desanimar. Obrigada pela paciência e companheirismo em todos os momentos. Você sempre me impulsiona a continuar.

Ao meu orientador, professor Dr. Manuel Houmard, por todo o ensinamento transmitido, pela confiança, atenção, competência e por todo suporte que me foi dado desde que começamos esta jornada.

Ao meu coorientador, Dr. Fábio Augusto de Souza Ferreira, que desempenhou papel muito importante para a realização deste trabalho. Muito obrigada por embarcar comigo na realização deste mestrado, por compartilhar seus conhecimentos, experiências e por todo apoio e suporte que você me deu desde o início. Obrigada pelo privilégio da sua orientação.

Ao Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Superfícies, principalmente ao Dr. Alexandre Martins Barros por ter proporcionado a realização deste trabalho.

Aos amigos, Gastón Alvial e Tiago Santos, pela amizade, respeito, ajuda constante e pelos momentos de descontração que tornaram o desenvolvimento do trabalho mais leve.

Ao professor Dr. Vagner Eustáquio de Carvalho do Departamento de Física da UFMG e à professora Dra. Arilza de Oliveira Porto do Departamento de Química da UFMG pela ajuda nos ensaios de XPS.

À Dra. Rosa Maria Rabelo Junqueira pela amizade e por todo o incentivo desde a iniciação científica.

E a todos que colaboraram de alguma forma para eu chegar até aqui, os meus sinceros agradecimentos.

“Deixemos o futuro dizer a verdade e avaliar cada um de acordo com seu trabalho e realizações. O presente é deles. O futuro, pelo qual eu realmente trabalhei, é meu”.

Nicola Tesla

RESUMO

Nos últimos anos, o desenvolvimento de superfícies super-hidrofóbicas vem recebendo atenção cada vez maior da academia à indústria pelas potenciais aplicações que podem agregar à superfície de metais, vidros, cerâmicos e polímeros. Nesse trabalho, o objetivo foi desenvolver revestimentos super-hidrofóbicos em substratos da liga de alumínio ASTM 1200 H14. As superfícies foram tratadas a fim de se produzir uma estrutura rugosa apropriada seguida da deposição de revestimentos obtidos a partir de precursores com caráter hidrofóbico. Os substratos tiveram a rugosidade de suas superfícies modificadas por ataque químico em solução ácida oxidante composta por FeCl_3 , HCl e H_2O_2 , conhecida como FHH, e receberam recobrimentos de ORMOSIL produzidos com os precursores 1H,1H,2H,2H-perfluorooctiltrietoxissilano (PFOTES) e hexadeciltrimetoxissilano (HDTMS). Todos os substratos de alumínio, antes e após ataque químico, foram limpos por ultrassom, em sequência com acetona e água deionizada, durante 5 minutos, e secos em fluxo de ar quente. Os materiais tiveram seus ângulos de contato com água e óleo medidos utilizando um tensiômetro e suas características morfológicas e químicas avaliada por meio de microscopia confocal, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada a Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e espectroscopia da região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). As superfícies resultantes se mostraram super-hidrofóbicas, com ângulo de contato médio com a água maior do que 150° e ângulo de deslizamento menor do que 5° . As superfícies rugosas recobertas com ORMOSIL de PFOTES apresentaram também propriedades oleofóbicas, com valores de ângulo médio de contato com óleo mineral em torno de 136° , sendo definidas como anfifóbicas. Foram realizadas também deposições utilizando diferentes composições de ORMOSIL obtidos pela mistura entre PFOTES e TEOS (tetraetilortossilicato) visando à redução dos custos, uma vez que o PFOTES é um composto relativamente caro, sem a perda das propriedades anfifóbicas. Os resultados revelaram que as misturas poderiam reduzir significativamente os custos do processo na preparação dessas superfícies.

Palavras-chave: Funcionalização de superfícies, Super-hidrofobicidade, Oleofobicidade, Alcoxissilanos, ORMOSIL, Alumínio.

ABSTRACT

In recent years, the development of superhydrophobic surfaces has been receiving increasing attention from academia to industry for the potential applications that can add to the surface of metals, glass, ceramics and polymers. In this work, the objective was to develop superhydrophobic coatings on ASTM 1200 H14 aluminum alloy. The surfaces were treated in order to produce a suitable rough structure followed by the deposition of coatings obtained from hydrophobic precursors. The substrates had surface roughness modified by etching in an oxidizing acid solution composed of FeCl_3 , HCl and H_2O_2 , known as FHH, and received ORMOSIL coatings produced with the precursors 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyltriethoxysilane (PFOTES) and hexadecyltrimethoxysilane (HDTMS). All aluminum substrates, before and after chemical etching, were ultrasonically cleaned in sequence with acetone and deionized water for 5 min, and dried in a stream of hot air. The materials had their contact angles with water and oil measured using a tensiometer and their morphological and chemical characteristics evaluated through confocal microscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM) coupled to X-ray Dispersive Energy Spectroscopy (EDS), X-ray excited photoelectron spectroscopy (XPS) and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. The resulting surfaces were superhydrophobic, with mean contact angles with water greater than 150° and slip angle less than 5° . The rough surfaces covered with ORMOSIL of PFOTES also presented oleophobic properties, with mean contact values with mineral oil around 136° , being defined as amphiphobic. Deposits were also made using different ORMOSIL compositions obtained by mixing PFOTES and TEOS (tetraethyl orthosilicate) in order to reduce costs, since PFOTES is a relatively expensive compound without loss of amphiphic properties. The results revealed that the blends could significantly reduce process costs in the preparation of these surfaces.

Keywords: Surface functionalization, Super-hydrophobicity, Oleophobic, Alcoxysilanes, ORMOSIL, Aluminium.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS	12
1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	17
2.1 Objetivo geral	17
2.2 Objetivos específicos	17
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
3.1 Alumínio	18
3.2 Tensão e energia livre de superfície	19
3.2.1 Tensão de superfície de um líquido	19
3.2.2 Energia livre de uma superfície sólida	20
3.2.3 Energia livre de interface	21
3.3 Molhabilidade de superfícies	21
3.3.1 Molhabilidade de uma superfície lisa – Modelo de Young	22
3.3.2 Molhabilidade de superfícies texturizadas	24
3.3.2.1 Superfícies rugosas quimicamente homogêneas - Modelo de Wenzel	25
3.3.2.2 Superfícies quimicamente heterogêneas - Modelo de Cassie-Baxter	26
3.3.3 Superfícies super-hidrofóbicas	28
3.3.4 Superfícies anfifóbicas	30
3.4 Funcionalização de superfícies	30
3.4.1 Criação de rugosidade	31
3.4.2 Revestimentos de baixa energia de superfície	32
3.5 Revestimentos de SILicatos ORganicamente MOdificados – ORMOSIL	33
3.6 Processo sol-gel	35
3.6.1 Reações químicas	35
3.6.2 Deposição de filmes	38
4 MATERIAIS E METODOLOGIA	41
4.1 Materiais	41
4.1.1 Substratos	41
4.1.2 Reagentes	41
4.2 Metodologia	42
4.2.1 Preparo do substrato	42

4.2.2 Ataque químico da superfície	42
4.2.3 Preparação e deposição dos revestimentos ORMOSIL.....	43
4.3 Técnicas de caracterização	44
4.3.1 Microscopia confocal de varredura a laser	44
4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de energia dispersiva de raios X (MEV/EDS)	45
4.3.3 Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	45
4.3.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	45
4.3.5 Molhabilidade.....	46
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
5.1 Otimização topográfica da superfície do substrato	48
5.2 Caracterizações das superfícies	54
5.2.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	55
5.2.2 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	58
5.2.3 Microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de energia dispersiva de raios X (MEV/EDS)	61
5.3 Funcionalidade superficial dos substratos	63
6 CONCLUSÕES	71
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Artigos sobre superfícies repelentes e super-repelentes publicados nos últimos 10 anos.	14
Figura 2 - Representação vetorial de Young.	23
Figura 3 - Perfil do ângulo de contato de uma gota de água em um sólido de acordo com sua tensão de superfície.	24
Figura 4 - Molhabilidade de uma superfície áspera: Modelo de Wenzel.	26
Figura 5 - Gota de líquido sobre uma superfície quimicamente heterogênea – Modelo de Cassie-Baxter.	27
Figura 6 - Gota de líquido sobre uma superfície composta pelo substrato sólido e o ar aprisionado.	28
Figura 7 - Folha de lótus.	29
Figura 8 - Exemplos de aplicações de superfícies super-hidrofóbicas.	29
Figura 9 - Estruturas químicas dos precursores utilizados para o preparo dos ORMOSIL.	33
Figura 10 - Representação do efeito modificador de rede apresentado pelo HDTMS e PFOTES.	35
Figura 11 - Mecanismos de reação do processo sol-gel de acordo com o tipo de catalisador usado para a hidrólise e condensação de alcóxissilanos.	37
Figura 12 - Representação do processo sol-gel.	38
Figura 13 - Ilustração esquemática da formação do filme ORMOSIL sobre a superfície de alumínio.	39
Figura 14 - Esquema ilustrativo da deposição de filme via dip-coating.	40
Figura 15 - Representação esquemática do processo de obtenção dos revestimentos de ORMOSIL sobre a superfície da liga de alumínio ASTM 1200 H14.	44
Figura 16 - Amostras de alumínio como recebido, imediatamente após ataque químico, após ataque químico e limpeza.	48
Figura 17 - Imagens de microscopia confocal e valores de rugosidade (Ra) das amostras de alumínio CR, 0,05-FHH-5, 0,1-FHH-5 e 0,25-FHH-5.	49
Figura 18 - Ângulo de contato com água das amostras CR e atacada quimicamente (sem revestimento).	50
Figura 19 - Ângulo de contato com água em função da concentração de FeCl_3 na solução FHH.	51

Figura 20 - Imagens de microscopia confocal e valores de rugosidades (Ra) das amostras de alumínio 0,1-FHH-5, 0,1-FHH-7, 0,1-FHH-10 e 0,1-FHH-15	52
Figura 21 - Ângulo de contato com água em função do tempo de ataque químico...	53
Figura 22 - Imagem de MEV da superfície do alumínio atacado quimicamente	54
Figura 23 - Espectros ATR-FTIR de ORMOSIL.	57
Figura 24 - Espectros amplos de XPS	58
Figura 25 - Espectros XPS C _{1s} de alta resolução para as amostras 0,1-FHH-7-HDTMS e 0,1-FHH-7-PFOTES.	61
Figura 26 - Imagens de MEV e análises de EDS dos substratos de alumínio quimicamente atacado: sem deposição de ORMOSIL, com deposição de ORMOSIL de HDTMS e com deposição de ORMOSIL de PFOTES	63
Figura 27 - Teste de aderência para gotas com volume menores que 10 µL.	64
Figura 28 - Ângulos de contato com água obtidos para os substratos de alumínio sem revestimento e funcionalizadas	64
Figura 29 - Imagens de uma gota de água rolando em uma superfície rugosa, revestida com PFOTES, quando inclinada a um ângulo menor do que 5°	65
Figura 30 - Aderência de uma gota de água de 5 µL sobre uma amostra funcionalizada	66
Figura 31 - Facilidade de limpeza das amostras de alumínio CR, 0,1-FHH-7-HDTMS e 0,1-FHH-7-PFOTES.	67
Figura 32 - Gota de água após limpeza de amostra atacada e revestida com ORMOSIL.....	68
Figura 33 - Ângulos de contato com água obtidos para os substratos de alumínio sem revestimento e funcionalizadas	69
Figura 34 - Ângulos de contato com água e óleo medidos para diferentes concentrações de PFOTES+TEOS.....	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química da liga de alumínio ASTM 1200 H14	41
Tabela 2 - Parâmetros e condições utilizados para a deposição revestimentos de ORMOSIL por dip- coating.	43
Tabela 3 - Energias de ligação (eV) e percentuais atômicos dos elementos relativos para amostras de alumínio como recebido e funcionalizadas	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CR - Como recebido

EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

FHH - Solução composta por FeCl₃, HCl e H₂O₂

FTIR - Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

HDTMS - Hexadeciltrimetoxissilano

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

ORMOSIL - *Organically Modified Silicate*

PFOTES - 1H,1H,2H,2H-perfluorooctiltrietoxissilano

SA - Sem ataque químico

SR - Sem revestimento

TEOS - Tetraetilortosilicato

XPS - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

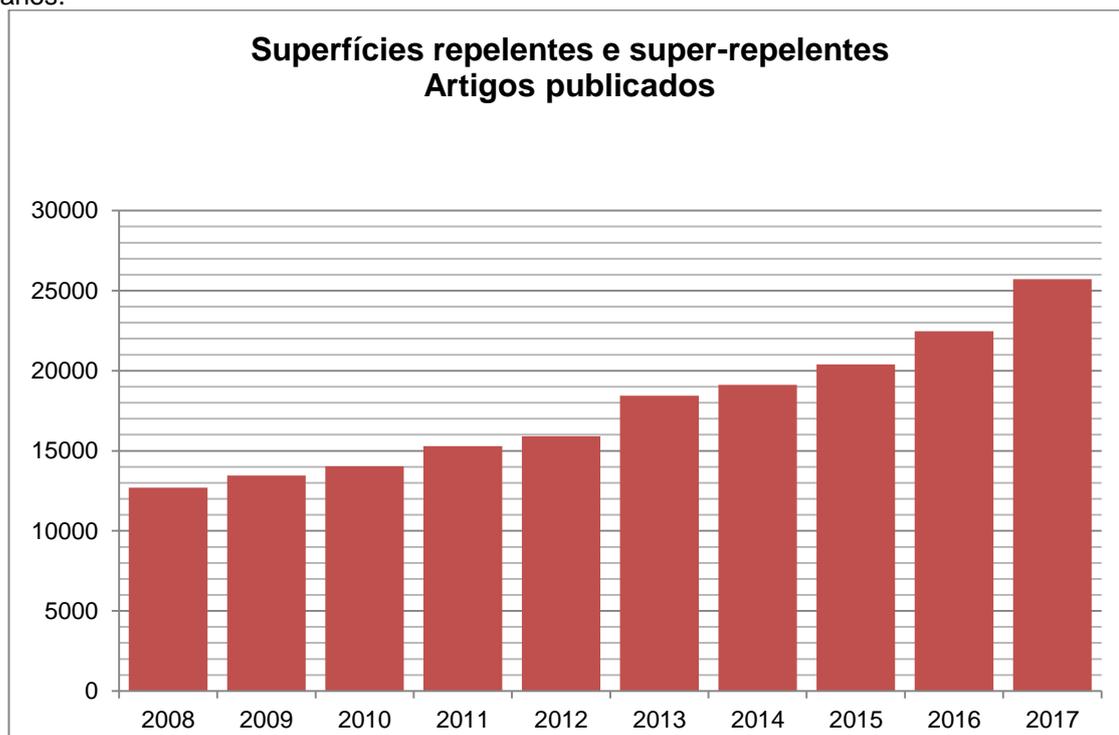
θ - Ângulo de contato de Young

θ^* - Ângulo de contato aparente

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o desenvolvimento de superfícies repelentes (hidrofóbicas/oleofóbicas) e super-repelentes (super-hidrofóbicas/super-oleofóbicas) vem recebendo atenção cada vez maior da academia à indústria (FIGURA 1) pelas potenciais aplicações que podem agregar à superfície de metais, vidros, cerâmicos e polímeros (SIMPSON, HUNTER, AYTUG, 2015; WANG, ELIMELECH, LIN, 2016; BRYUZGIN *et al.*, 2017; ZHAO, YU, ZHANG, 2017). Tais superfícies apresentam interação quase nula com a água, apresentando ângulo de contato com essa substância superior a 150° (ZHU; GUO; LIU, 2014). Nessas condições, as gotas de água são repelidas quase instantaneamente, sem se aderirem à superfície.

Figura 1 – Artigos sobre superfícies repelentes e super-repelentes publicados nos últimos 10 anos.



Fonte: *Science Direct*. Palavras-chave: *Hydrophobic surfaces, oleophobic surfaces, superhydrophobic surfaces, superoleophobic surfaces, amphiphobic surfaces e superamphiphobic surfaces.*

Dentre os benefícios das superfícies super-hidrofóbicas estão a potencial obtenção de propriedades como: facilidade de limpeza, antiembaçamento, antiaderência, impermeabilidade, resistência à corrosão, etc. (ZHU; GUO; LIU,

2014). Entre os metais, a obtenção de superfícies super-hidrofóbicas sobre ligas de alumínio tem atraído particular atenção (WU *et al.*, 2015).

O uso do alumínio e suas ligas vêm aumentando consideravelmente nas últimas décadas devido a sua leveza, resistência mecânica, excelente condutividade elétrica e térmica, resistência à corrosão e facilidade de reciclagem. Tais propriedades os tornam competitivos para aplicações que vão desde embalagens para alimentos a aeronaves (CARDOSO *et al.*, 2011). Dessa forma, considerando que as ligas de alumínio são os materiais não ferrosos mais utilizados na indústria, o desenvolvimento de superfícies super-hidrofóbicas sobre elas atraiu um interesse considerável, principalmente no que diz respeito pela possibilidade significativa de ampliar a sua gama de aplicações (SONG *et al.*, 2012; FENG *et al.*, 2013; RUAN *et al.*, 2013; ESMAELIRAD *et al.*, 2016; RODRIGUES *et al.*, 2017).

Além do controle do molhamento de uma superfície sólida por água ou soluções aquosas, o controle do molhamento por outros líquidos, especialmente fluídos orgânicos como óleo, também é de interesse (SAIFALDEEN *et al.*, 2014; DARMANIN; GUITTARD, 2015). No entanto, a tensão de superfície de tais substâncias é muito menor do que a da água, o que torna extremamente difícil a criação de uma superfície que seja capaz de repeli-las. Superfícies super-hidrofóbicas geralmente não são super-oleofóbicas e uma vez contaminadas por óleo podem perder a sua super-hidrofobicidade. Muitos estudos têm sido realizados para superar este problema e criar superfícies tanto super-hidrofóbicas quanto super-oleofóbicas. Tais superfícies são chamadas de super-anfifóbicas (CHU; SEEGER, 2014; JIANG; GUO, 2015) e podem ser desenvolvidas através da criação de uma rugosidade apropriada em uma superfície hidrofóbica ou modificando uma superfície rugosa com materiais de baixa energia de superfície (ZHANG; LV, 2015; WEN; GUO, 2016; LAI; KONG; CHE, 2017).

Sendo assim, baseado no que foi mencionado, nesse estudo a superfície de substratos da liga de alumínio da série 1XXX foi modificada, química e morfologicamente, tornando-se super-hidrofóbica e oleofóbica por meio do aumento da rugosidade após tratamento em solução ácida e oxidante, conhecida como FHH ($\text{FeCl}_3 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$) (LIU *et al.*, 2015), seguido da deposição de recobrimentos de silicatos organicamente modificados, conhecidos como ORMOSIL (*Organically Modified Silicate*), obtidos via imersão e processo sol-gel. Foram realizadas medições de ângulo de contato com água deionizada e óleo mineral ultrapuro a fim

de avaliar a hidrofobicidade e a oleofobicidade das superfícies. A influência da rugosidade e da composição química dos filmes ORMOSIL também foi estudada por meio de técnicas de espectroscopia e de microscopia.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo principal deste trabalho é a obtenção e caracterização de revestimentos super-hidrofóbicos e oleofóbicos através da modificação da rugosidade da superfície de substratos de alumínio ASTM 1200 H14 seguidos da deposição de revestimentos derivados de silicatos organicamente modificados (*Organically Modified Silicates*, ORMOSIL).

2.2 Objetivos específicos

- Modificar a superfície de substratos de alumínio ASTM1200 H14 por meio de ataque químico em solução ácida e oxidante.
- Avaliar a eficiência do ataque químico em termos da rugosidade e do ângulo de contato com água.
- Diminuir a energia de superfície da superfície atacada do substrato de alumínio via deposição de revestimentos baseados em silicatos organicamente modificados (*Organically Modified Silicate*, ORMOSIL).
- Avaliar a eficiência da modificação da superfície com filme ORMOSIL em termos da molhabilidade com água e óleo mineral e da composição química.
- Comparar o efeito super-hidrofóbico das superfícies obtido pelo uso de diferentes composições de ORMOSIL.
- Avaliar o impacto nos custos do processo pelo uso de diferentes composições de ORMOSIL.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Alumínio

O alumínio é o terceiro elemento químico mais encontrado na crosta terrestre e o mais abundante entre os elementos metálicos. Considerando a quantidade e o valor do metal empregado, o uso do alumínio só não excede o do ferro (CARDOSO *et al.*, 2011).

O alumínio é um metal não ferroso, e representa uma categoria importante de materiais de engenharia com uma vasta gama de aplicações em diversos segmentos tais como elétrico, aeroespacial, automobilístico, naval, mecânico, embalagem, construção civil, utensílios domésticos, entre outros (WU *et al.*, 2012; PENG *et al.*, 2014; CHOI *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2016; CHEN *et al.*, 2017; FOROOSHANI; ALIOFKHAZRAEI; ROUHAGHDAM, 2017). Sua grande relevância tecnológica é devida à sua baixa densidade ($2,7\text{g cm}^{-3}$), fácil moldagem (em rolamento, desenho e extrusão), fácil usinagem e excelente condutividade térmica e elétrica (YIN *et al.*, 2008; CARDOSO *et al.*, 2011; PAN *et al.*, 2014; FIGUEIRA; SILVA; PEREIRA, 2015; ZHANG *et al.*, 2016;). Outra característica importante do alumínio é a sua resistência à corrosão, devida à formação de uma película fina, aderente e protetora de óxido na superfície do metal (WU *et al.*, 2012; CHOI *et al.*, 2015). Essas características fazem do alumínio notavelmente importante econômica e industrialmente (FIGUEIRA; SILVA; PEREIRA, 2015).

A combinação do alumínio com outros elementos resultou em diversas ligas. Dessa forma, foram criados grupos e séries para separar as ligas com características químicas e físicas semelhantes. Essa classificação leva em conta efeitos como modificações macroestruturais e composição química, sendo divididas em ligas mecanicamente trabalháveis, isto é, deformáveis a quente e a frio e ligas de fundição que em razão da grande adição de elementos de liga apresentam baixa capacidade de deformação. As ligas mecanicamente trabalháveis estão divididas em duas categorias: ligas tratáveis termicamente (séries 2XXX, 4XXX, 6XXX e 7XXX) e não tratáveis termicamente (séries 1XXX, 3XXX, 5XXX e 8XXX) (OTOMAR, 2010).

A liga estudada neste trabalho pertence à série 1XXX, composta essencialmente alumínio puro (mínimo 99% de Al). Essa liga possui boa resistência à corrosão, elevadas condutividades térmica e elétrica e excelente usinabilidade.

São tipicamente utilizadas nas indústrias químicas, farmacêuticas, alimentícias, de utensílios domésticos, em trocadores e defletores de calor, e em onde a alta resistência à corrosão é necessária (RENCK, 2005; OTOMAR, 2009; NARDELI, 2014). A escolha dessa liga é devido ao fato dela ser mais homogênea, apresentando menos intermetálicos (NARDELI, 2014) e os estudos desenvolvidos aqui podem servir como base para aplicação sobre outros tipos de materiais como em outras ligas de alumínio, aços, etc.

3.2 Tensão e energia livre de superfície

3.2.1 Tensão de superfície de um líquido

Uma molécula no interior de um líquido se beneficia de interações com todos os seus vizinhos e encontra-se em um estado “favorável”, ou seja, as forças coesivas são compartilhadas com todos eles e a resultante das forças é nula. Em contraste, quando segregada para a superfície, uma molécula está num estado de energia “desfavorável”, ou seja, perde cerca da metade de suas interações coesivas e exibe forças atrativas mais fortes sobre seus vizinhos mais próximos na superfície. Esse aumento das forças intermoleculares na superfície é chamado de tensão de superfície. Essa é a razão fundamental dos líquidos ajustarem a sua forma, a fim de expor a menor área de superfície possível (DE GENNES; BROCHARD-WYART; QUÉRÉ, 2004).

Se a energia de coesão por molécula é de U no interior do líquido, a energia de coesão de uma molécula na superfície é de, aproximadamente, $U/2$. A tensão de superfície de um líquido, aqui representada por γ_L , é uma medida direta desse déficit de energia por unidade de superfície. Se a é o tamanho da molécula e a^2 é a sua área exposta, a tensão de superfície é da ordem de $\gamma_L \cong U/(2a^2)$. Para a maioria dos óleos, para os quais as interações são do tipo van der Waals, temos $U \cong kT$, que é a energia térmica. A uma temperatura de 25°C, kT é igual a 1/40 eV, o que dá $\gamma_L = 20 \text{ mJ.m}^{-2}$. Como a água envolve ligações de hidrogênio, a sua tensão de superfície é maior ($\gamma_L \approx 72 \text{ mJ.m}^{-2}$) (DE GENNES; BROCHARD-WYART; QUÉRÉ, 2004).

3.2.2 Energia livre de uma superfície sólida

Para os sólidos, definiu-se uma magnitude semelhante à tensão de superfície que é a energia livre de superfície. Por definição, a energia livre de superfície de um material é o excesso de energia livre por unidade de área. Esse excesso de energia resulta, como no caso dos líquidos, do desequilíbrio das ligações atômicas livres na superfície que as tornam suscetíveis à adsorção de espécies (HOUMARD, 2009a).

As interações interatômicas estão presentes em diferentes formas, tais como interações de natureza dispersiva, polar, iônica, covalente ou metálica. A energia livre de superfície, representada por γ_S , pode ser escrita sob a forma de vários termos independentes (HOUMARD, 2009a) que correspondem às seguintes interações:

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p + \gamma_S^i + \gamma_S^c + \gamma_S^m + \dots \quad (1)$$

Segundo Fowkes (1964), as interações entre as moléculas na solução e nas interfaces podem ser reduzidas a duas contribuições energéticas, chamadas de componente dispersiva e polar da energia de superfície. Assim, a energia livre de superfície γ_S de um sólido pode ser descrita pela relação 2:

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p \quad (2)$$

onde γ_S^d corresponde a componente dispersiva de energia de superfície e γ_S^p a componente não dispersiva, também chamada de polar. O conhecimento desta energia livre de superfície e suas componentes dispersiva e polar permite, macroscopicamente, quantificar as interações que ocorrem na superfície do sólido (HOUMARD, 2009a). As energias de superfície são determinadas pelas estruturas presentes na camada superior (1 nm ou menos da superfície do ar) (BRYUZGIN *et al.*, 2017).

3.2.3 Energia livre de interface

Quando duas fases estão em contato, as moléculas de cada fase são atraídas pelas moléculas de sua própria fase, enquanto está sendo influenciada por aquelas que pertencem à fase adjacente. Essas interações criam, assim, um nível de energia livre de interface γ_{SL} (caso sólido-líquido) diferente de γ_S e de γ_L . A γ_{SL} também é capaz de se decompor em uma componente dispersiva e uma polar (HOUMARD, 2009a) conforme a relação 3.

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SL}^d + \gamma_{SL}^p \quad (3)$$

A partir de líquidos dispersivos a componente dispersiva de energia de interface (γ_{SL}^d) corresponde à soma dos componentes dispersivos de energia de cada fase reduzida em duas vezes a média geométrica destes dois componentes como mostrado pela relação 4 (GIRIFALCO; GOOD, 1957; FOWKES, 1964).

$$\gamma_{SL}^d = \gamma_S^d + \gamma_L^d - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} \quad (4)$$

A energia interfacial entre o sólido e o líquido pode então ser expressa de acordo com a relação (5) estabelecida por Owens e Wendt (1969).

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} - I_{SL}^p \quad (5)$$

onde I_{SL}^p é a componente polar do trabalho de adesão entre o sólido e o líquido e equivale a $I_{SL}^p = 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p}$ (OWENS; WENDT, 1969).

3.3 Molhabilidade de superfícies

A molhabilidade é uma das propriedades mais importantes - e de grande interesse científico e tecnológico - das superfícies sólidas e está relacionada com a tendência de um líquido se espalhar ou não sobre elas (DE GENNES; BROCHARD-

WYART; QUÉRÉ, 2004; JIANG; GUO; LIU, 2015; GUO; GUO, 2016; ZHANG *et al.*, 2016).

Quando depositamos sobre uma superfície sólida uma gota estática de um líquido, esta toma uma configuração especial refletindo as interações que ocorrem entre o líquido e a superfície (HOUMARD, 2009a), ou seja, ela permanecerá como uma gota esférica, sem desenvolver nenhum contato com o substrato, ou irá se propagar na superfície, formando espontaneamente uma película fina (QUÉRÉ, 2008). Esta propriedade normalmente é caracterizada através de medidas de ângulo de contato (FENG; JIANG, 2006; LATTHE *et al.*, 2014; WANG; ELIMELECH; LIN, 2016) que é uma medida quantitativa da molhabilidade de um sólido por um líquido (TOSHEV; PLATIKANOV, 2006). Esse ângulo (θ) é definido geometricamente como o ângulo formado entre as superfícies líquida e sólida na linha de contato trifásica onde o líquido, o vapor do líquido e o sólido se encontram (DE GENNES; BROCHARD-WYART; QUÉRÉ, 2004; SAIFALDEEN *et al.*, 2014; WANG; ELIMELECH; LIN, 2016). De acordo com a rugosidade e a homogeneidade da superfície, o ângulo de contato pode ser classificado em ângulo de contato de Young, Wenzel ou Cassie-Baxter (WEN; GUO; 2016).

3.3.1 Molhabilidade de uma superfície lisa – Modelo de Young

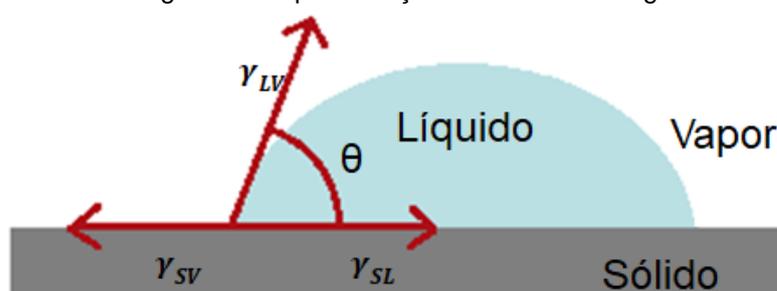
As leis básicas para cálculos de ângulo de contato foram primeiro estabelecidas para superfícies sólidas ideais, ou seja, uma superfície rígida, lisa, quimicamente homogênea, insolúvel e não reativa (BICO; TORDEUX; QUÉRÉ, 2001; MARMUR, 2009; ZENG, 2016) sendo o comportamento molhante dessas superfícies fixado pela sua composição química (BICO; TORDEUX; QUÉRÉ, 2001).

A molhabilidade de uma superfície sólida ideal foi primeiramente descrita em 1805 por Young (YOUNG, 1805). Ele propôs uma representação vetorial de forças atuantes, como mostrado na Figura 2, para descrever o equilíbrio termodinâmico de uma gota de um líquido em um sólido. Para um sólido ideal, podemos então escrever a relação 6, conhecida como relação de Young (YOUNG, 1805; ZHANG *et al.*, 2016), que relaciona a molhabilidade, a tensão de superfície e o ângulo de contato de uma superfície sólida (ZENG, 2016).

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (6)$$

Na Equação 6, γ_{SL} , γ_{SV} , e γ_{LV} representam, respectivamente, a energia livre interfacial entre o sólido e o líquido, a energia livre de superfície do sólido na presença do vapor do líquido e a tensão de superfície do líquido na presença de seu vapor. Para uma superfície não rugosa θ é definido como ângulo de contato intrínseco (WANG; ELIMELECH; LIN; 2016) e este ângulo aumenta quando o líquido é não molhante (DE GENNES; BROCHARD-WYART; QUÉRÉ, 2004; HOUMARD, 2009a).

Figura 2 - Representação vetorial de Young.

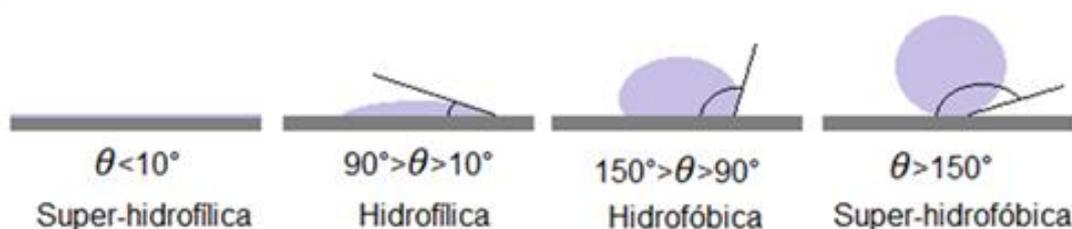


Fonte: Adaptado de ZENG, 2016.

Como definido acima, o valor do ângulo de contato de Young de uma superfície, para um dado líquido, depende da sua tensão de superfície. Quando a energia livre de superfície do sólido com o vapor do líquido é maior do que a energia livre interfacial entre o sólido e o líquido ($\gamma_{SV} > \gamma_{SL}$), o valor do ângulo do $\cos(\theta)$ será positivo e o grau do ângulo de contato será inferior a 90° , indicando uma superfície molhante cujas atrações moleculares entre a superfície e o líquido permite o espalhamento da gota. Quando ocorre a situação inversa ($\gamma_{SV} < \gamma_{SL}$), o ângulo do $\cos(\theta)$ será negativo, ou seja, superior a 90° , indicando uma superfície não-molhante na qual o líquido tende a ser repellido. Existem ainda duas situações extremas de molhabilidade. Quando uma superfície apresenta um ângulo de contato menor que 10° , ela está em uma configuração de molhamento total, ao passo que em ângulos de contato maiores do que 150° a condição de molhamento é mínima. Considerando a água como líquido molhante, as superfícies em tais casos extremos são denominadas super-hidrofílicas e super-hidrofóbicas, respectivamente (SACILOTTO, 2015; FOROOSHANI; ALIOFKHAZRAEI; ROUHAGHDAM, 2017). Na Figura 3 estão

representados os perfis do ângulo de contato de uma gota de água em um sólido de acordo com sua tensão de superfície. Como citado anteriormente, superfícies super-hidrofóbicas têm um forte interesse do ponto de vista industrial, e por isso que este trabalho está orientado para o estudo das condições experimentais que permitam obter tais superfícies.

Figura 3 - Perfil do ângulo de contato de uma gota de água em um sólido de acordo com sua tensão de superfície.



Fonte: Adaptado de HOUMARD, 2009a.

O maior ângulo de contato da água que pode ser obtido, em uma superfície sólida plana, está na faixa de 120° , conseguido em superfícies com grupos de baixa energia, no caso, materiais fluorados. Tal condição, contudo, dificilmente pode ser chamada de super-hidrofóbica (QUÉRÉ, 2008; GUO *et al.*, 2012; WANKHEDE, 2013; LIU *et al.*, 2015; VARSHNEY; MOHAPATRA; KUMAR, 2016). Então, como poderíamos explicar a razão pela qual uma infinidade de superfícies apresentarem ângulo de contato com líquidos maior que 150° ? Na prática, as superfícies sólidas são tipicamente heterogêneas e ásperas (DE GENNES; BROCHARD-WYART; QUÉRÉ, 2004) e esses parâmetros devem ser levados em consideração ao avaliar o comportamento molhante de uma superfície (DUTA *et al.*, 2015). Na seção a seguir será descrito como a rugosidade pode influenciar na molhabilidade.

3.3.2 Molhabilidade de superfícies texturizadas

A molhabilidade de uma superfície sólida pode ser influenciada por dois parâmetros: sua energia livre de superfície e estrutura geométrica (topografia) (FENG; JIANG; 2006; SAIFALDEEN *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 2015; YIN *et al.*, 2016; FOROOSHANI; ALIOFKHAZRAEI; ROUHAGHDAM, 2017). Para entender a relação entre a textura da superfície e sua molhabilidade, começaremos apresentando os

modelos padrão de molhabilidade de superfícies sólidas que possuem heterogeneidade física (modelo de Wenzel) e variação de composição química (modelo de Cassie-Baxter) (DE GENNES; BROCHARD-WYART; QUÉRÉ, 2004; VERPLANK *et al.*, 2007; LATTHE *et al.*, 2014).

3.3.2.1 Superfícies rugosas quimicamente homogêneas - Modelo de Wenzel

Wenzel (1936) propôs a primeira abordagem para caracterizar a influência da rugosidade na molhabilidade de um sólido. Ele assume que o ângulo de contato local é dado pela relação de Young (EQUAÇÃO 6) e procura determinar o ângulo aparente θ^* em uma superfície áspera e quimicamente homogênea cuja escala de rugosidade é muito pequena comparada à da gota (EQUAÇÃO 7) (DE GENNES; BROCHARD-WYART; QUÉRÉ, 2004; HOUMARD, 2009a).

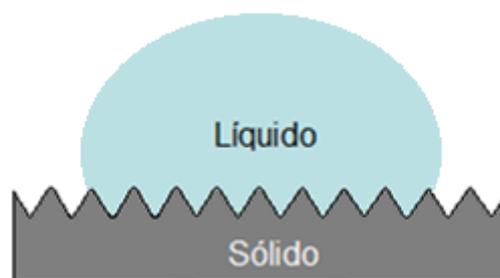
$$\cos\theta^* = r \cdot \cos\theta \quad (7)$$

Na Equação 7, θ^* é o ângulo de contato aparente de Wenzel, θ é o ângulo de contato de Young e r é o fator de rugosidade do sólido, definida como a relação entre a superfície real e a aparente projetada (BICO; TORDEUX; QUÉRÉ, 1999; HOUMARD, 2009a; ZHANG *et al.*, 2016). Para $r = 1$ (superfície lisa) recupera-se a relação de Young (EQUAÇÃO 6). Para $r > 1$, essa relação reflete dois tipos de comportamentos:

- 1 - Se $\theta < 90^\circ$ (sólido hidrofílico), teremos $\theta^* < \theta$.
- 2 - Da mesma forma, se $\theta > 90^\circ$ (sólido hidrofóbico), teremos $\theta^* > \theta$.

Uma gota depositada sobre uma superfície rugosa e quimicamente homogênea se espalhará até encontrar sua configuração de equilíbrio. A gota do líquido preenche completamente as ranhuras de uma superfície rugosa o que aumenta a área de contato efetivo entre o líquido e a superfície (FIGURA 4) (QUÉRÉ, 2008; ZHANG *et al.*, 2016). Devido a este efeito, a aderência entre o sólido e o líquido aumenta em comparação com a observada na superfície plana do mesmo material (CRAWFORD; IVANOVA, 2015).

Figura 4 – Molhabilidade de uma superfície áspera: Modelo de Wenzel.



Fonte: Adaptado de ZHANG *et al.*, 2016.

De acordo com a Equação 7, o modelo de Wenzel mostra que o efeito da rugosidade superficial é amplificar a molhabilidade intrínseca de uma superfície, seja ela hidrofílica ou hidrofóbica (BICO; TORDEUX; QUÉRÉ, 1999; DE GENNES; BROCHARD-WYART; QUÉRÉ, 2004; QUÉRÉ, 2008; WANG; ELIMELECH; LIN, 2016). Contudo, embora a teoria de Wenzel explique a relação entre a hidrofobicidade e a rugosidade, a teoria desenvolvida por Cassie e Baxter permite compreender a molhabilidade de uma superfície plana e quimicamente heterogênea. Assim, nas seções a seguir será descrito como essas características podem influenciar na molhabilidade.

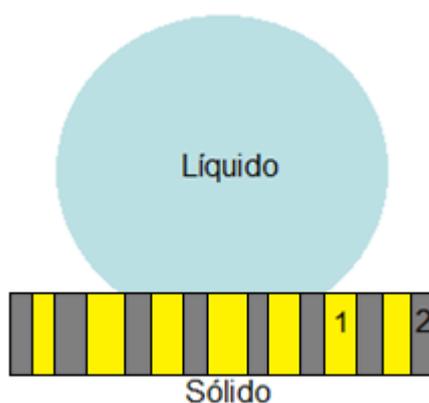
3.3.2.2 Superfícies quimicamente heterogêneas - Modelo de Cassie-Baxter

Vamos considerar agora uma superfície plana e composta por mais de um componente e cada componente tem sua própria energia de superfície, seu ângulo de contato característico e ocupa uma fração da superfície (VERPLANK *et al.*, 2007). Cassie e Baxter (1944) modificaram a equação de Young introduzindo o conceito de fração de área (f), que se refere à proporção da área de contato de cada fase (componente) na área de contato geral. Se uma superfície composta consiste em dois componentes diferentes (1 e 2) com domínios de superfície considerados muito pequenos em comparação com o tamanho da gota (FIGURA 5) (as dimensões estão exageradas para uma boa compreensão), os ângulos de contato intrínsecos desses componentes são θ_1 e θ_2 , respectivamente, e a fração de cada componente na área geral é f_1 e f_2 , sendo $f_1 + f_2 = 1$. O ângulo de contato aparente de Cassie-Baxter pode ser calculado pela Equação 8 (DE GENNES; BROCHARD-WYART; QUÉRÉ, 2004; VERPLANK *et al.*, 2007; ZHANG *et al.*, 2016).

$$\cos\theta^* = f_1\cos\theta_1 + f_2\cos\theta_2 \quad (8)$$

Assim, o ângulo aparente, que é bem compreendido no intervalo entre θ_1 - θ_2 , é dado pela média dos cosenos dos ângulos de cada um dos componentes (VERPLANK *et al.*, 2007).

Figura 5 - Gota de líquido sobre uma superfície quimicamente heterogênea – Modelo de Cassie-Baxter.



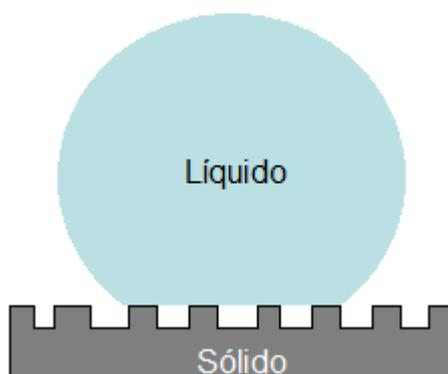
Fonte: Adaptado de VERPLANK *et al.*, 2007.

Considere agora que o componente 1 é um sólido com tendência mais hidrofóbica e o 2 foi substituído pelo ar (FIGURA 6). As duas fases, sólido e ar, caracterizam-se pelos seus respectivos ângulos de contato de Young $\theta_1 = \theta$ e $\theta_2 = 180^\circ$ e ocupam frações superficiais f_1 e $1-f_1$, respectivamente (WANKHEDE, 2013; WANG; ELIMELECH; LIN, 2016). O ângulo de contato resultante pode ser calculado pela Equação 9.

$$\cos\theta^* = f_1(\cos\theta + 1) - 1 \quad (9)$$

Onde f_1 corresponde à fração do sólido e varia de 0 a 1 (WANKHEDE, 2013).

Figura 6 - Gota de líquido sobre uma superfície composta pelo substrato sólido e o ar aprisionado.



Fonte: Adaptado de ZHANG *et al.*, 2016.

Baseado nesses e em outros estudos, apresentados nas seções seguintes, pesquisadores têm fabricado superfícies super-hidrofóbicas artificiais ($\theta > 150^\circ$) através do ajuste adequado da topografia e da química, via desenvolvimento de micro e nanoestruturas na superfície e posterior recobrimento com precursores de baixa energia livre de superfície (LI; LI; SUN, 2010; FENG *et al.*, 2011; YUAN *et al.*, 2013; YIN *et al.*, 2016; WEN, GUO, 2016).

3.3.3 Superfícies super-hidrofóbicas

Estudos sobre as superfícies super-hidrofóbicas foram inspirados na natureza, sendo o exemplo mais conhecido o da folha de lótus (FIGURA 7) (WEN, GUO, 2016). Esta folha apresenta elevada repelência à água permitindo o seu rápido escoamento e, nesse processo, carrega partículas de poeira mantendo-se sempre limpa. Tal propriedade de autolimpeza deve-se a presença de uma microestrutura formada por camada de papilas (FIGURA 7c) que, por sua vez, é coberta por um conjunto de asperezas em nanoescala formada por túbulos de cera epicuticular (FIGURA 7d) (NOSONOVSKY; BHUSHAN, 2007). A super-hidrofobicidade já foi observada também na pele de tubarões e golfinhos, asas de borboleta, pétalas de rosa, folhas de arroz, patas de lagarto, olhos de mosca, entre outros (FRANK; BOCCACCINI; VIRTANEN, 2014; JIANG; GUO; LIU, 2014; LIU *et al.*, 2015; LIU *et al.*, 2016; YIN *et al.*, 2016).

Figura 7 – (a) Folha de lótus suja; (b) sujidades removidas com água; (a) Imagem MEV da microestrutura formada por camada de papilas presentes na superfície foliar de lótus; (d) túbulos de cera epicuticular.



Fonte: Adaptado de HANS *et al.*, 2011; ZHANG, LV, 2015.

Na Figura 8 estão representadas algumas das diferentes aplicações para as superfícies super-hidrofóbicas.

Figura 8 - Exemplos de aplicações de superfícies super-hidrofóbicas: superfícies que apresentam facilidade de remoção de sujeira (a), proteção para para-brisas de automóveis que repelem os pingos de chuva deixando o vidro seco para aumentar a segurança ao conduzir durante condições climáticas adversas (b), equipamento elétrico com antiumedecimento por revestimento super-hidrofóbico, que evita falhas devido à humidade (c) e antissujidade com diminuição a exposição das bactérias e facilidade de descontaminação da superfície (d).



Fonte: Adaptado de ZHANG; LV, 2015; KHOJASTEH *et al.*, 2016.

3.3.4 Superfícies anfifóbicas

Da mesma maneira que ocorre a repelência da superfície à água, ocorre a repelência à outros líquidos de diferentes tensões superficiais. Isto inclui soluções aquosas e líquidos orgânicos como os óleos (RANGEL, 2014; PENG; DENG, 2015). Tais superfícies, conhecidas como anfifóbicas ou omnifóbicas, repelem tanto água quanto óleo (LEE *et al.*, 2013; CHU; SEEGER, 2014; PENG; DENG, 2015).

Superfícies super-hidrofóbicas comuns não são oleofóbicas e uma vez contaminadas pelo óleo podem perder sua super-hidrofobicidade (HOUMARD *et al.*, 2009b; NOSONOVSKY; BHUSHAN, 2009; JIANG; GUO, 2015). No entanto, a tensão de superfície dos líquidos orgânicos é muito menor do que a da água, o que torna extremamente difícil a criação de uma superfície que seja capaz de repelir tanto substâncias polares (água) quanto dispersivas (óleo) (WANKHEDE *et al.*, 2013; CHU; SEEGER, 2014; PENG; DENG, 2015).

3.4 Funcionalização de superfícies

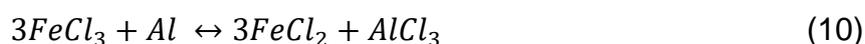
Superfícies super-hidrofóbicas são comumente fabricadas através de dois tipos de abordagens: criando micro/nanoestruturas em substratos hidrofóbicos ou modificando quimicamente uma superfície micro/nanoestruturada com materiais de baixa energia de superfície (LIU *et al.*, 2015; WU *et al.*, 2015; BRYUZGIN *et al.*, 2017; CHEN *et al.*, 2017). Recentemente, diversos métodos para fabricação de superfícies super-hidrofóbicas foram criados (HUANG; SARKAR; CHEN, 2015; WU *et al.*, 2015), principalmente em materiais metálicos como o alumínio (FOROOSHANI; ALIOFKHAZRAEI; ROUHAGHDAM, 2017).

Escobar e Llorca-Isern (2014) fabricaram uma superfície super-hidrofóbica em alumínio utilizando ataque por ácido clorídrico e modificação com ácido láurico. Feng *et al.* (2013) criaram uma superfície super-hidrofóbica na liga de alumínio LD6063 usando água fervente como um agente corrosivo e ácido esteárico como modificador de superfície. Forooshani, Aliofkhazraei e Rouhaghdam (2015) criaram alumínio super-hidrofóbico através de operações mecânicas e químicas para modificação da rugosidade da superfície e posterior imersão nas soluções de ácido esteárico, mirístico e decanóico. Li *et al.* (2015) fabricaram uma superfície super-hidrofóbica em alumínio 6062 utilizando ácido clorídrico, camada passiva de

permanganato de potássio e modificação com um fluoroalquilsilano. Ruan *et al.* (2012) utilizaram HCl misturado com HF como agente de ataque no substrato de alumínio seguido de passivação com diferentes modificadores, tais como dodecil mercaptano (DDM), ácido láurico, ácido mirístico e ácido palmítico. Saleema *et al.* (2011) usaram um processo de ataque químico para obter um substrato de liga de alumínio super-hidrofóbico com uma solução mista de NaOH e fluoroalquilsilano. Sarkar, Farzaneh e Paynter (2008) obtiveram superfícies de alumínio super-hidrofóbicas por impregnação química seguida de revestimento com uma película de fibrilação ultrafina *rf-sputtered*. Song *et al.* (2012) fabricaram com sucesso superfícies super-hidrofóbicas em alumínio utilizando método eletroquímico e posterior modificação com um fluoroalquilsilano e ácidos graxos. Nas próximas seções serão apresentados métodos para criação de rugosidade e modificação química da superfície do alumínio.

3.4.1 Criação de rugosidade

Existem diversas técnicas para se criar padrões de rugosidade em metais, tais como: ataque químico (*etching*), oxidação anódica, litografia, deposição de nanopartículas, entre outras (WANKHEDE *et al.*, 2013; CHU; SEEGER, 2014; ZHANG *et al.*, 2016). Dentre as metodologias mencionadas, o ataque químico, que é basicamente um processo acelerado e controlado de corrosão (ÇAKIR, 2008), é frequentemente utilizado por ser um método fácil e barato (CHU; SEEGER, 2014). Por ser economicamente acessível do ponto de vista industrial, soluções aquosas de cloreto de ferro III ($FeCl_3$) têm sido utilizadas comumente na indústria como agente de ataque químico (RAO; KUNZRU, 2007), mostrando-se atraente para a maioria dos materiais de engenharia, tais como aços, alumínio e suas ligas, cobre e suas ligas (ÇAKIR, 2008). A reação química que representa o ataque do alumínio por solução de $FeCl_3$ está apresentada na Equação 10.



À medida que a reação avança, a concentração de íons ferrosos (Fe^{2+}) aumenta e processos indesejáveis de hidrólise podem ocorrer (ALLEN; ALMOND, 2004), como representado nas Equações 11 e 12 a seguir:



De modo que a adição de ácido clorídrico (HCl) pode deslocar o equilíbrio das reações de hidrólise para a direita, evitando a formação de precipitados sobre a superfície metálica sob ataque evitando a sua passivação (RAO; KUNZRU, 2007). Adicionalmente, o uso de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) leva à oxidação dos íons Fe²⁺ a Fe³⁺, tornando o processo de ataque químico sustentável, conforme apresentado na Equação 13 (KESKITALO *et al.*, 2007; RAO; KUNZRU, 2007; LIU *et al.*, 2015).



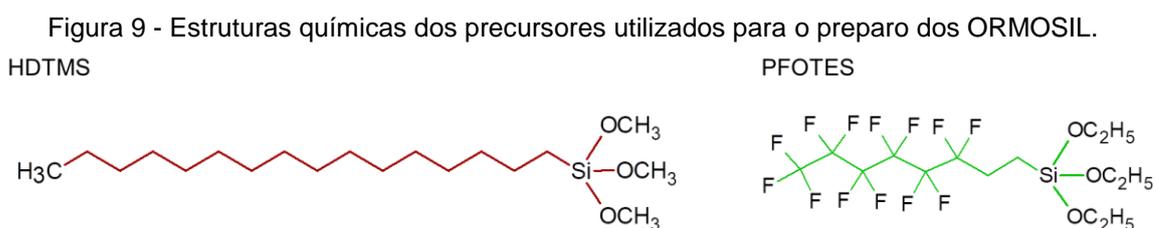
No processo de ataque químico com solução FHH, além da concentração de FeCl₃, há uma série de outros fatores que influenciam no ataque químico e, conseqüentemente, na morfologia e topografia do substrato; como o tempo de ataque, as características do metal e assim por diante (ÇAKIR, 2008; RAO; KUNZRU, 2007; LIU *et al.*, 2015). Neste trabalho, a concentração de FeCl₃ nas soluções utilizadas para produzir a solução FHH e o tempo do ataque químico foram avaliados.

3.4.2 Revestimentos de baixa energia de superfície

Uma maneira de criar uma superfície hidrofóbica é através da sua modificação com grupos funcionais que reduzam a energia de superfície. Dentre esses grupos, a energia livre de superfície diminuiu na ordem -CH₂>- CH₃> -CF₂>- CF₂H> -CF₃, indicando que o uso de compostos carbofluorados é o mais eficiente, por exemplo, para o aumento da repelência à água (DE GENNES, BROCHARD-WYART, QUÉRÉ, 2004; SAIFALDEEN *et al.*, 2014; WEN; GUO, 2016; BRYUZGIN *et al.*, 2017). Estudos mostram que a superfície de um sólido homogeneamente coberta com grupos -CF₃ possui energia de superfície de aproximadamente 6 mJ.m⁻² (NISHINO *et al.*, 1999; TUTEJA *et al.*, 2007; SAIFALDEEN *et al.*, 2014).

O 1H,1H,2H,2H-perfluorooctiltrietoxissilano (PFOTES) é um silano carbofluorado que possui uma cadeia de 6 carbonos perfluorados que ficam expostos quando o silano está ligado a uma superfície através de seus oxigênios, conferindo ao PFOTES um potencial muito grande para aplicações em superfícies super-repelentes, com comportamento antiadesivo para substâncias polares e apolares (CUNHA *et al.*, 2010; MOTLAGH *et al.*, 2013).

Outra maneira eficaz para reduzir a energia de superfície é utilizar silanos de cadeia alquílica longa (WANKHEDE *et al.*, 2013; ŽERJAV; MILOŠEV, 2014). Hoque *et al.* (2006) mostraram que cadeias mais longas se orientam e se compactam mais densamente em virtude do aumento da força de atração de van der Waals, que é função do comprimento da cadeia. Dessa forma, a superfície sólida mais densamente ocupada com grupos de baixa energia de superfície proporciona menor tendência de interagir com líquidos, especialmente água. Um exemplo de silano de cadeia longa é o hexadeciltrimetoxissilano (HDTMS). Este precursor possui uma cadeia alquílica composta por 16 carbonos e a sua utilização é uma alternativa eficaz aos compostos fluorados, que vem sendo apontados como potencialmente nocivos à saúde humana e ao meio ambiente (WANKHEDE *et al.*, 2013). Na Figura 9 estão representadas as estruturas do HDTMS e do PFOTES.



Fonte: Adaptado de WANKHEDE *et al.*, 2013.

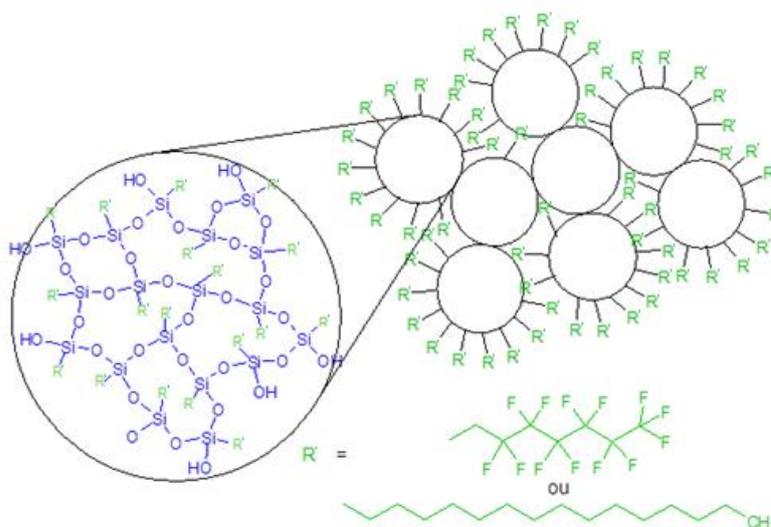
3.5 Revestimentos de SILicatos ORganicamente MODificados – ORMOSIL

O PFOTES e o HDTMS, mencionados na seção anterior, fazem parte do grupo dos materiais híbridos. Os materiais desse grupo são constituídos por dois ou mais componentes, geralmente de natureza orgânica e inorgânica, misturados em nível molecular, sendo pelo menos um de seus componentes gerado *in situ* durante o processo de síntese (JOSÉ; PRADO, 2005; KICKELBICK, 2007).

Entre os precursores mais utilizados para a síntese de materiais híbridos estão os alcóxissilanos. Tratam-se de compostos cujo silício está ligado a grupos alcóxidos hidrolisáveis, $\text{Si}(\text{OR})_4$, geralmente, metóxi ($-\text{OCH}_3$) ou etóxi ($-\text{OC}_2\text{H}_5$). Quando uma ou mais ligações $\text{Si}-\text{OR}$ são substituídas por uma ligação $\text{Si}-\text{C}$, o resultado são precursores intrínsecos de materiais híbridos, representados pela fórmula $(\text{RO})_{4-x}\text{Si}-\text{R}'_x$, uma vez que irão originar produtos onde a parte orgânica encontra-se quimicamente ligada à estrutura inorgânica, originando os silicatos organicamente modificados (*Organically Modified Silicates*, ORMOSIL). O R' pode ser um grupo $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ (alquil), $-\text{CH}=\text{CH}_2$ (vinil), $-(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ (alquilamina), $-(\text{CH}_2)_n\text{SH}_2$ (marcapto), $-\text{C}_6\text{H}_5$ (fenil), etc. (CABRAL *et al.*, 2005; SACILOTTO, 2015). Os ORMOSIL pertencem à Classe II de materiais híbridos (SCHMIDT, 1985; KICKELBICK, 2007), são extremamente versáteis em termos de aplicação (WEN; WILKES, 1996; WEI; COLLINSON, 1999; SCHOTTNER, 2001) e cinética e termodinamicamente estáveis tanto em meio fortemente ácido quanto levemente básico, além de apresentarem a porosidade necessária para abrigar enzimas, catalisadores, compostos fotocromicos, etc., com efetiva retenção de suas propriedades (FERREIRA, 2014).

Particularmente, no caso do HDTMS e do PFOTES, as suas cadeias carbônicas atuam como modificadores de rede, uma vez que não participam de reações posteriores com outros grupos funcionais orgânicos, sendo as ligações C–H e C–F responsáveis pelo caráter hidrofóbico dessas moléculas e dos materiais obtidos ou modificados por elas (FIGURA 10) (NASCIMENTO, 2007; FERREIRA, 2014). Na seção a seguir será abordada uma das metodologias mais utilizadas para a obtenção de ORMOSIL, o processo sol-gel.

Figura 10 - Representação do efeito modificador de rede apresentado pelo HDTMS e PFOTES.



Fonte: Adaptado de KICKELBICK, 2007.

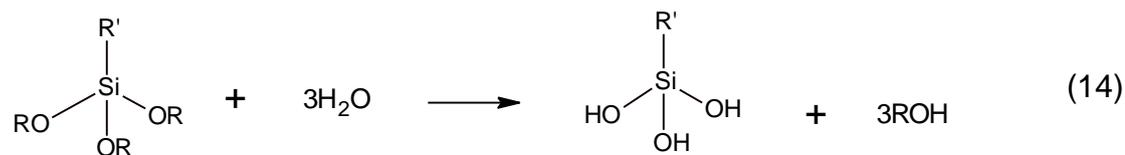
3.6 Processo sol-gel

3.6.1 Reações químicas

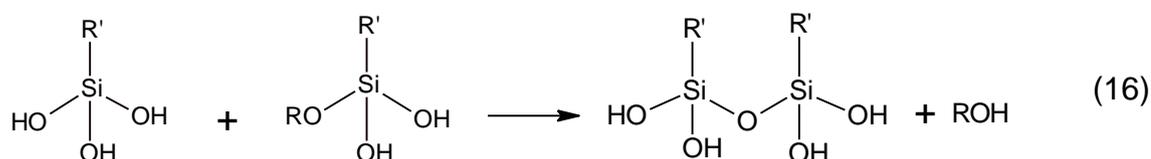
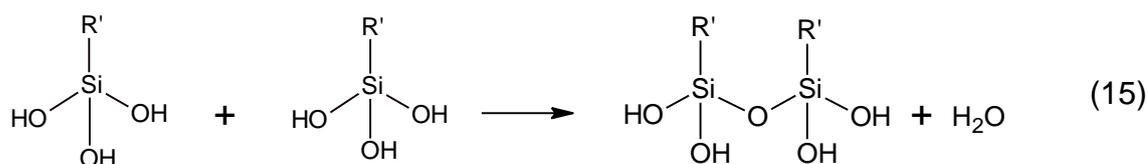
O processo sol-gel baseia-se em reações de hidrólise e condensação dos precursores que levam à formação de uma suspensão coloidal de partículas sólidas – da ordem de 1-1000 nm – em um fluído. Esse sistema, nessa condição, é denominado *sol* e posteriormente leva à formação de uma rede tridimensional intrincada denominada *gel* (BRINKER; SCHERER, 1990; HENCH; WEST, 1990; PORTELLA, 2008). Nenhum calor latente é observado nessa etapa, porém, nota-se um grande aumento na viscosidade (VASCONCELOS; HENRY, 1990).

No processo sol-gel os precursores são constituídos por metais ou metaloides rodeados por ligantes orgânicos – geralmente alcóxidos – ou inorgânicos, que sofrem reações de hidrólise e condensação (BRINKER; SCHERER, 1990; AIROLDI; FARIAS, 2004). O mecanismo de formação dos ORMOSIL pelo processo sol-gel acontece da seguinte maneira:

Reação de hidrólise entre os grupos alcóxidos (OR) do precursor e a água, formando grupos silanóis (Si–OH), conforme a Reação 14.

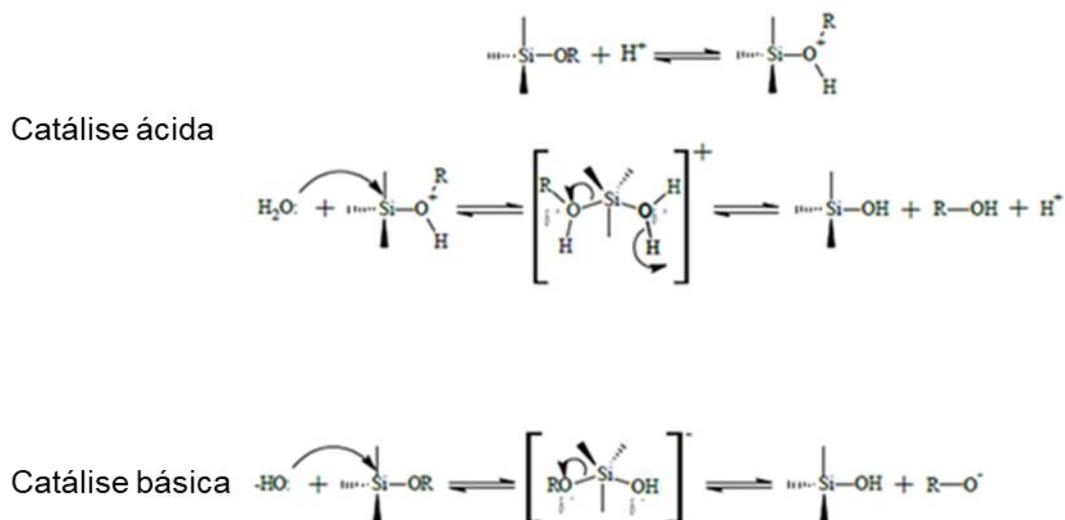


Os grupos hidrolisados podem então reagir, por condensação, formando ligações de siloxano (Si–O–Si) de acordo com as Reações 15 e 16.



Além dos precursores e água, solventes e catalisadores são utilizados, de modo que o tipo de solvente, o pH, a razão água/alcóxido e a temperatura interferem no processo sol-gel, influenciando na morfologia do material a ser obtido (CHANG; RING, 1992). Tradicionalmente, solventes são utilizados para evitar a separação de fases durante os estágios iniciais das reações de hidrólise e condensação. A polaridade do solvente favorece a solvatação das espécies, além de auxiliar na cinética das reações (BRINKER; SCHERER, 1990). Na utilização de alcóxidos metálicos, os solventes são, preferencialmente, alcoóis com o mesmo radical do precursor alcóxido. Os catalisadores empregados podem ser ácidos ou básicos, havendo a possibilidade de se utilizar ambos em um mesmo processo (BRINKER; SCHERER, 1990). Entre os catalisadores mais utilizados estão os ácidos minerais, ácido acético, amônia, hidróxido de potássio e aminas. Catalisadores de natureza ácida além de diminuir o tempo de gelificação, produzem estruturas mais lineares, mais abertas, e mais fáceis de dispersar em matrizes poliméricas ou formar filmes. Catalisadores básicos favorecem a formação de estruturas altamente condensadas e densas (BRINKER; SCHERER, 1990). A diferença entre os mecanismos da catálise ácida e básica está ilustrada na Figura 11.

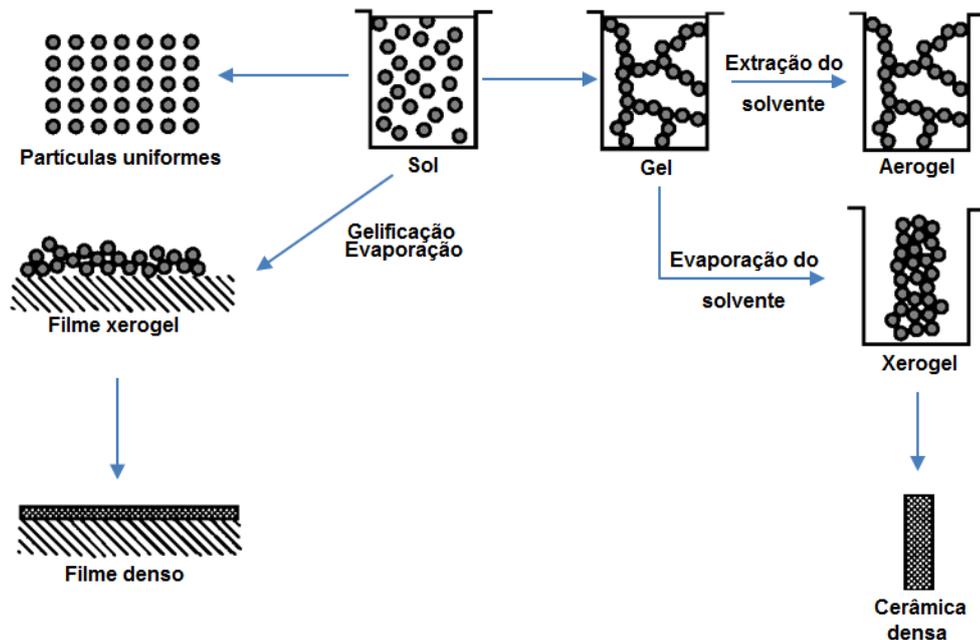
Figura 11 - Mecanismos de reação do processo sol-gel de acordo com o tipo de catalisador usado para a hidrólise e condensação de alcóxissilanos.



Fonte: FERREIRA, 2014.

Uma vez obtido o gel formado, este passa por mais duas etapas: envelhecimento e secagem. No envelhecimento, o gel pode sofrer sinérese, ou seja, um encolhimento espontâneo devido à contração da rede ou da saída do líquido dos poros. Na etapa de secagem, dependendo de como é realizada, pode haver a formação de um xerogel ou um aerogel. A secagem por evaporação, em condições normais, origina uma pressão capilar que provoca a contração da rede tridimensional por um fator de 5 a 10 em comparação com o gel molhado original. Nessa condição, o sólido resultante é denominado xerogel. Se o gel molhado for colocado, por exemplo, numa autoclave e seco por extração supercrítica do solvente, não há interface entre o líquido e vapor, de modo que não há pressão capilar e, dessa forma, praticamente não há encolhimento. O gel seco resultante da secagem supercrítica é denominado aerogel (BRINKER, SCHERER, 1990). Na Figura 12 temos uma representação geral do processo sol-gel.

Figura 12 - Representação do processo sol-gel.

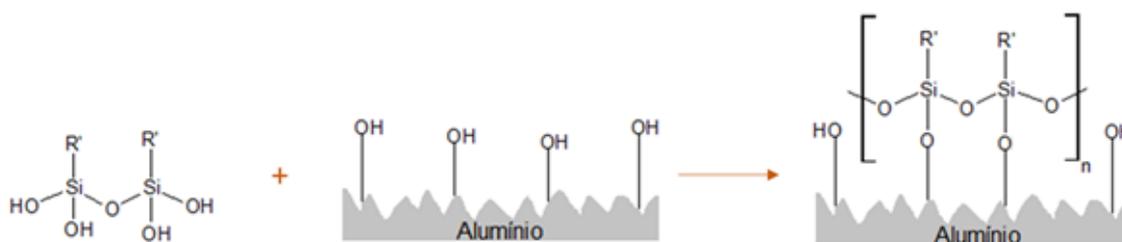


Fonte: Adaptado de BRINKER, SCHERER, 1990.

3.6.2 Deposição de filmes

O processo sol-gel apresenta a capacidade de produzir materiais com propriedades customizadas e complexas com baixa temperatura de processamento e elevada homogeneidade (HOUMARD *et al.*, 2009b; HOSSEINALIPOUR *et al.*, 2010; HOUMARD *et al.*, 2014). Dentre a sua versatilidade de aplicações, a obtenção de revestimentos está entre as mais importantes, sendo uma das poucas já utilizadas comercialmente. O sol, antes da gelificação, é o ideal para depositar filmes finos (normalmente $<1\mu\text{m}$ de espessura) sobre superfícies sólidas. Os polisiloxanos, formados *in situ*, podem reagir, por exemplo, com grupos hidróxidos ($-\text{OH}$) presentes na superfície do substrato através de ligações $\text{Si}-\text{O}-\text{Su}$ ($\text{Su}=\text{Substrato}$), formando assim uma interface substrato/filme ligada covalentemente. A Figura 13 mostra uma representação esquemática da formação do filme ORMOSIL sobre a superfície de alumínio.

Figura 13 - Ilustração esquemática da formação do filme ORMOSIL sobre a superfície de alumínio.



Fonte: Adaptado de SONG *et al.*, 2012.

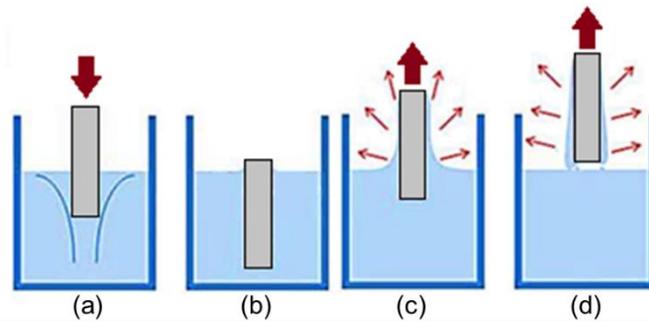
Um fator importante que favorece a preparação de filmes via processo sol-gel é a possibilidade de se utilizar diferentes métodos de deposição, permitindo o recobrimento de substratos grandes e/ou de geometria complexa de maneira uniforme (BRINKER; SCHERER, 1990). A deposição pode ser realizada via *dip-coating*, *spin-coating*, *spray coating* e *roll coating*. Tais metodologias, a sua maneira, permitem o controle adequado da espessura e mesmo das propriedades finais dos revestimentos (ATTIA *et al.*, 2002; VASCONCELOS *et al.*, 2012).

Entre as técnicas mencionadas, o *dip-coating* tem sido bastante difundido por ser economicamente viável (SCRIVEN, 1988). Ela consiste basicamente em quatro etapas (RAHAMAN, 2007):

1. Imersão vertical do substrato, a velocidade constante, na solução que contém o material do revestimento;
2. Permanência do substrato por certo tempo na solução;
3. Retirada do substrato da solução a velocidade constante. Nessa etapa ocorre a drenagem do excesso de líquido da superfície do substrato;
4. Evaporação do solvente residual e formação do revestimento.

Para líquidos voláteis – como o etanol, comumente utilizado no processo sol-gel – a evaporação inicia já durante a retirada do substrato da solução, concomitantemente com o processo de deposição. A velocidade de retirada determina a espessura do revestimento e o processo pode ser repetido múltiplas vezes. Parâmetros como velocidade e tempo de imersão, velocidade de retirada do substrato da solução e o número de ciclos realizados podem ser controlados (COSTA, 1998). A Figura 14 ilustra os procedimentos envolvidos para a deposição de filmes por *dip-coating*.

Figura 14 - Esquema ilustrativo da deposição de filme via *dip-coating*: (a) imersão do substrato com velocidade constante; (b) substrato mantido na solução por um tempo determinado; (c) o excesso de solução é drenado da superfície; (d) o restante do solvente é evaporado, deixando uma fina camada de revestimento.



Fonte: Adaptado de RAUT *et al.*, 2011.

4 MATERIAIS E METODOLOGIA

Neste capítulo são apresentados todos os materiais necessários para o tratamento químico da superfície, a preparação do processo sol-gel e a deposição do revestimento, bem como as técnicas utilizadas para a caracterização e avaliação do desempenho dos mesmos.

4.1 Materiais

4.1.1 Substratos

O substrato utilizado neste trabalho foi a liga de alumínio ASTM 1200 H14, espessura de 0,3 mm, produzido pela Companhia Brasileira de Alumínio – CBA e cortados no tamanho 60 x 40 mm². A composição química desta liga foi determinada através de um espectrômetro de emissão por plasma, marca Perkin Elmer, modelo Optima 8300, do Laboratório de Traços Metálicos do Instituto SENAI de Tecnologia em Química. A composição do alumínio é dada na Tabela 1 e está equivalente com a norma ASTM B221-14.

Tabela 1 - Composição química (% em massa) da liga de alumínio ASTM 1200 H14.

Elemento	Al	Si+Fe	Cu	Mn	Zn	Ti	Outros
% em massa	99,36	0,45	0,015	0,007	0,004	0,014	0,15

4.1.2 Reagentes

Para o ataque químico da superfície foram utilizados Cloreto de Ferro III anidro (FeCl₃/Neon/98%), Ácido Clorídrico (HCl/Neon/37%) e Peróxido de Hidrogênio (H₂O₂/Dinâmica/35%). Para a preparação do ORMOSIL foram utilizados 1H,1H,2H,2H-perfluorooctiltriétoxissilano (PFOTES/Sigma-Aldrich/98%), hexadeciltrimetoxissilano (HDTMS/Sigma-Aldrich/85%), tetraetilortossilicato (TEOS/Sigma-Aldrich/98%) álcool Etílico (EtOH/Panreac/96%) e água ultrapura (produzida no Laboratório de Rotas Químicas do Instituto SENAI de Inovação em

Engenharia de Superfícies, ISIES). Para a avaliação da oleofobicidade dos filmes foi utilizado óleo mineral ultrapuro (Nujol/Mantecorp/100%).

4.2 Metodologia

4.2.1 Preparo do substrato

Todos os substratos de alumínio, antes de serem utilizados, foram limpos por ultrassom em sequência com acetona e água deionizada, durante 5 minutos, de acordo com o procedimento previamente publicado (LI *et al.*, 2013) e secos em fluxo de ar quente.

4.2.2 Ataque químico da superfície

Para a obtenção da rugosidade desejada, as amostras previamente limpas e secas foram imersas numa solução aquosa composta de solução de FeCl_3 , HCl e H_2O_2 , à temperatura ambiente, denominada FHH (LIU *et al.*, 2015) na proporção 10/1/1 em volume. Tanto a solução de FeCl_3 quanto a solução FHH utilizadas para o ataque químico foram preparadas imediatamente antes da utilização. Após o ataque químico, as amostras foram limpas com esponja macia de poliuretano seguido de banho ultrassônico com acetona e água deionizada, durante 5 min cada, para a remoção das partículas soltas e resíduos de solução FHH presentes nas cavidades. O excesso de água da superfície foi removido com fluxo de ar quente seguido por secagem em estufa a 60°C durante 20 min. Após secagem as amostras foram armazenadas em dessecadores até a deposição do revestimento ORMOSIL, realizada sempre no dia seguinte ao procedimento de ataque químico.

A fim de definir a melhor condição para a modificação da superfície via ataque químico, primeiramente foi avaliada a melhor concentração de solução FeCl_3 para o preparo da solução FHH. Sendo assim, foram preparadas soluções FHH obtidas a partir de soluções $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$; $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$; e $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de FeCl_3 mantendo-se o tempo de ataque em 5 min. Após definição da melhor concentração da solução de FeCl_3 , foram avaliados diferentes tempos de ataque (5 min, 7 min, 10 min e 15 min). As amostras foram identificadas da seguinte maneira: X-FHH-Y, sendo X a concentração de FeCl_3 e Y o tempo de ataque.

4.2.3 Preparação e deposição dos revestimentos ORMOSIL

Para o preparo dos ORMOSIL via processo sol-gel foram adicionados, sob agitação magnética, $1,58 \times 10^{-3}$ mols do precursor (PFOTES ou HDTMS) em 80 mL de EtOH. Após 1 min, foram adicionados 120 μ L (quantidade estequiométrica) de água deionizada seguidos de 120 μ L de HCl para catalisar as reações de hidrólise e policondensação dos alcóxissilanos (FERREIRA, 2014). A solução prosseguiu por mais 1 min, com agitação.

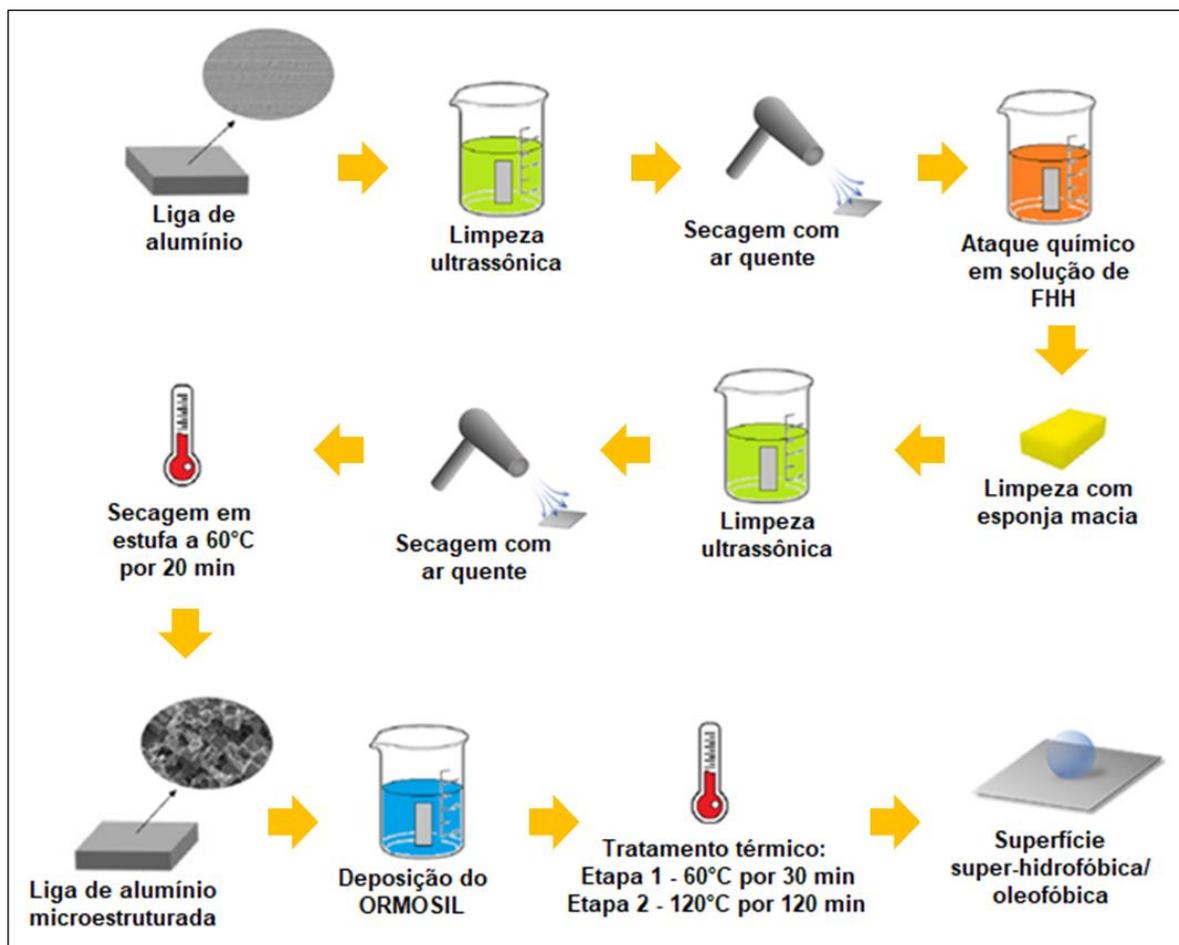
Uma vez obtido o sol, este foi depositado sobre os substratos de alumínio ASTM 1200 H14 (com e sem ataque químico) utilizando o equipamento de dip-coating (Marconi - MA765). Os parâmetros utilizados estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros e condições utilizados para a deposição revestimentos de ORMOSIL por dip-coating.

Parâmetros	Condições
Velocidade de descida	150 mm.min ⁻¹
Tempo de imersão	300 s
Velocidade de subida	75 mm.min ⁻¹
Repetições	1
Ciclos	1

Todo o processo de síntese e deposição ocorreu à temperatura ambiente. Após a deposição, as amostras passaram por tratamento térmico em uma estufa pré-aquecida a 60°C por 30 min. Após este tempo, a temperatura foi elevada para 120°C e os substratos ficaram em tratamento térmico por mais 60 min. Um esquema geral do processo de obtenção dos filmes ORMOSIL sobre a superfície da liga ASTM 1200 H14 está apresentado na Figura 15. Revestimentos ORMOSIL com quantidades menores de PFOTES também foram produzidos utilizando misturas de PFOTES+TEOS nas proporções: 10%PFOTES + 90%TEOS, 15%PFOTES + 85%TEOS e 20%PFOTES + 80%TEOS.

Figura 15 - Representação esquemática do processo de obtenção dos revestimentos de ORMOSIL sobre a superfície da liga de alumínio ASTM 1200 H14.



4.3 Técnicas de caracterização

4.3.1 Microscopia confocal de varredura a laser

Análises morfológicas foram realizadas por meio do microscópio Confocal (Olympus – Lext OLS4100 3D), dotado de laser de 405 nm instalado no Laboratório de Análise Topográfica do Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Superfícies - ISIES. Para medidas de rugosidade foram utilizados o *cutoff* de 80 μm e filtro *Gaussiano*. O parâmetro de análise escolhido para obtenção da rugosidade foi a Rugosidade Média (R_a), determinada a partir de uma linha de perfil transversal de 180 μm de comprimento traçada ao longo da amostra.

4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de energia dispersiva de raios X (MEV/EDS)

A morfologia e a composição química dos substratos foram avaliados por Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (MEV/EDS), via elétrons secundários e sem a deposição de filmes finos condutores. As caracterizações foram realizadas utilizando microscópio da FEI (Quanta FEG 3D), instalado no Centro de Microscopia da UFMG.

4.3.3 Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Análises por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FTIR) foram utilizadas para analisar as características estruturais dos constituintes dos revestimentos. As análises foram realizadas no espectrofotômetro (Horiba Scientific - GD Profiler 2) pertencente ao Laboratório de Caracterização Química e Ótica do ISIES, em modo de refletância total atenuada (*Attenuated Total Reflectance*, ATR) na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução espectral de 4 cm^{-1} . Após deposição dos filmes ORMOSIL produzidos com HDTMS, a solução residual foi mantida em temperatura ambiente até sua completa gelificação e secagem. Os monólitos obtidos foram tratados termicamente em condições semelhantes às amostras revestidas e triturados para serem analisados. No caso da solução residual de ORMOSIL produzida com PFOTES, mesmo após gelificação e tratamento térmico, não houve a formação de uma estrutura sólida, e sim uma espécie de gel, que foi utilizado nas análises de FTIR.

4.3.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

As análises foram realizadas em uma câmara de vácuo ultra-alta operando a uma pressão de base inferior a 2×10^{-9} mbar. Foi usada uma fonte de raios-X Al K α (1486,6 eV) monocromática com a potência de saída ajustada em 350 W e um analisador de energia eletrônica hemisférico da SPECS (PHOIBOS 150 MCD). Os espectros de pesquisa e de alta resolução foram gravados com energias de passagem de banda de 50 e 40 eV, respectivamente. As varreduras foram

adquiridas usando uma corrente de emissão da pistola de inundação de 0,8 μA para uma compensação de carga. As energias foram calibradas em relação ao pico C1s em 284,6 eV e a subtração do *background* foi realizada utilizando o método proposto por Shirley. Todos os dados foram analisados pelo software CasaXPS. As amostras funcionalizadas com ORMOSIL foram preparadas uma semana antes da realização das medidas e a amostra atacada quimicamente e sem funcionalização foi preparada um dia antes. Para evitar que os grupos reativos presentes na superfície da amostra atacada e sem revestimento reagissem com o oxigênio do ar e formasse uma camada passiva, ela foi guardada em um recipiente fechado preenchido com gás nitrogênio. Todas as amostras para análise foram cortadas nas dimensões 10x10 mm².

4.3.5 Molhabilidade

A molhabilidade dos revestimentos foi quantificada através de medições de ângulo de contato medidos em gotas sésseis estáticas aplicadas na superfície utilizando um tensiômetro ótico portátil (SEO – Phoenix), do Laboratório de Molhabilidade do ISIES. Para a realização das medições, gotas de água deionizada (pH 5,7) de volume de $\sim 10 \mu\text{L}$ (CANSOY, 2014), depositadas por queda, e de óleo mineral, de volume de $\sim 5 \mu\text{L}$, foram depositadas em diferentes pontos na superfície de uma mesma amostra, sendo cinco gotas para a água e três para o óleo. O óleo mineral utilizado neste trabalho (Nujol/Schering-Plough) foi escolhido devido a sua composição ser unicamente de hidrocarbonetos, isto é, ligações C-H. Com isso, sua tensão de superfície é de cerca de 30 $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$, composta somente pela componente de energia dispersiva, enquanto que a água possui uma tensão de superfície de cerca de 72 $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$, que exhibe conjuntamente componentes de energia polar e dispersiva de 51 $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ e 21,8 $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$, respectivamente. Uma vez que a componente de energia polar da água é mais importante do que a dispersiva, podemos inferir que a molhabilidade da água é principalmente governada por interações polares na superfície sólida. (HOUMARD *et al.*, 2009b). Como resultado, as medidas de ângulos de contato de água e óleo realizadas neste trabalho revelam, respectivamente, a afinidade dos revestimentos em líquidos contendo ligações O-H ou C-H, isto é, ligações polares ou apolares. Portanto, as propriedades molhantes avaliadas com esses líquidos serão relacionadas, respectivamente, com os

componentes polares e dispersivos da energia superficial dos revestimentos estudados.

Os ângulos de contato foram medidos no dia da preparação dos filmes, a temperatura ambiente e aproximadamente 30 min após a segunda etapa do tratamento térmico. As imagens coletadas foram processadas pelo software *Surfaceware* 9. Uma vez que o software não pode avaliar ângulos de contato menores do que 3°, todos os ângulos inferiores a esse valor foram fixados em 3°. As medições foram realizadas nos substratos de alumínio sem ataque e atacados quimicamente, com e sem revestimentos ORMOSIL.

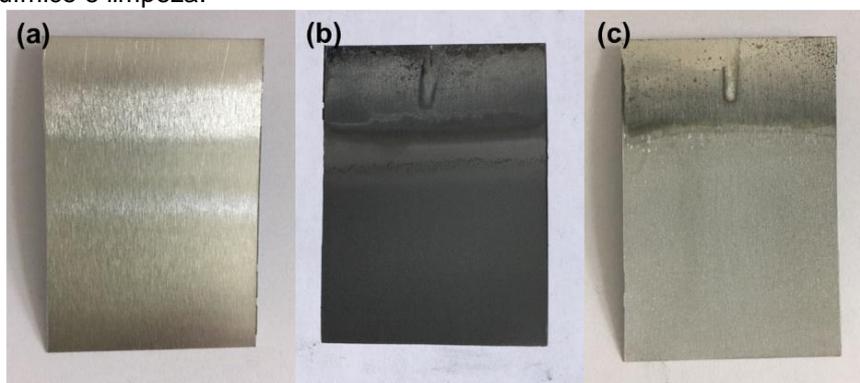
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Otimização topográfica da superfície do substrato

As amostras estudadas foram identificadas da seguinte maneira: X-FHH-Y, sendo X a concentração de FeCl_3 em mol.L^{-1} e Y o tempo de ataque em min. A concentração de FeCl_3 variou de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ a $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$. O tempo de ataque foi fixado em 5 min.

Imediatamente após o ataque químico, as amostras adquiriam um tom cinza escuro e desprendiam particulados ao serem manuseadas, mesmo após deposição de revestimento. Por esse motivo, decidiu-se que as amostras seriam lavadas após cada ataque químico, utilizando o mesmo procedimento mencionado anteriormente. Após a limpeza, as superfícies adquiriram tonalidade cinza e fosca, conforme mostra a Figura 16.

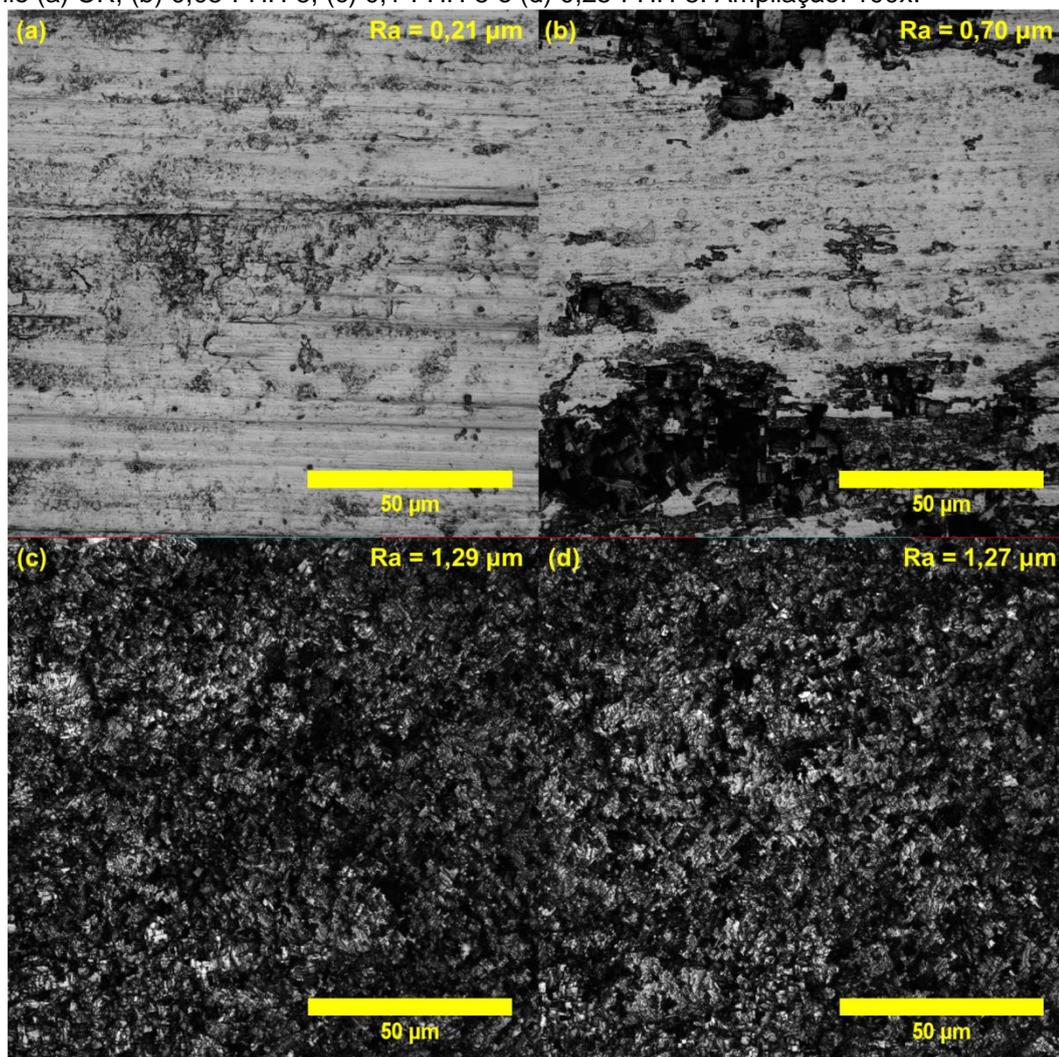
Figura 16 - Amostras de alumínio (a) como recebido; (b) imediatamente após ataque químico; (c) após ataque químico e limpeza.



Na Figura 17 estão apresentadas as imagens obtidas no microscópio confocal das amostras de alumínio atacadas nas diferentes soluções FHH preparadas. A superfície do alumínio como recebido (CR) possui rugosidade R_a de $0,21 \mu\text{m}$, inerente ao processo de laminação (FIGURA 17a). Com a reação química em curso, a superfície dos substratos foi gradualmente atacada levando a um aumento da rugosidade (FIGURA 17b-d). De forma detalhada, a utilização de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ não foi suficiente para criar uma estrutura rugosa uniforme, levando ao aparecimento de regiões parcialmente atacadas, e o R_a obtido foi de $0,7 \mu\text{m}$ na interface entre a região atacada e não atacada (FIGURA 17b). Com o aumento da

concentração de FeCl_3 , houve a formação de uma microestrutura porosa e irregular distribuída uniformemente por toda a superfície, de modo que não foram observadas diferenças na morfologia e na rugosidade entre as amostras 0,1-FHH-5 e 0,25-FHH-5 (FIGURA 17c-d). Assim, foi selecionada a concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. A solução produzida com $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de FeCl_3 também foi testada, porém provocou um ataque excessivo do substrato de alumínio, fragilizando-o.

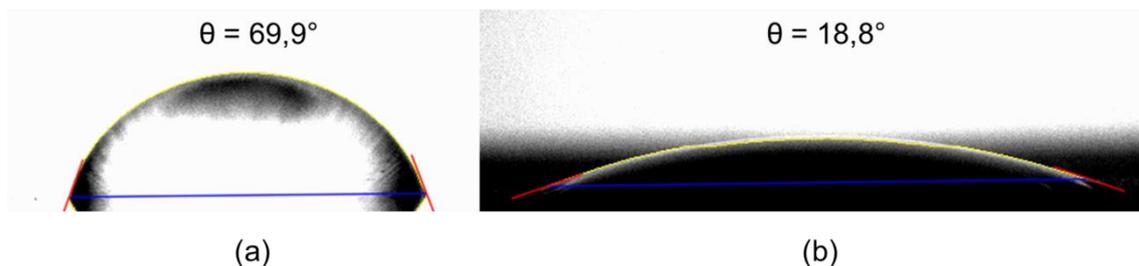
Figura 17 – Imagens de microscopia confocal e valores de rugosidade (Ra) das amostras de alumínio (a) CR, (b) 0,05-FHH-5, (c) 0,1-FHH-5 e (d) 0,25-FHH-5. Ampliação: 100x.



A amostra de alumínio CR, após limpeza, apresentou um ângulo de contato médio com a água em torno de $69,9^\circ$ (FIGURA 18a). Devido à rugosidade criada após o ataque químico, a amostra ficou mais hidrofílica, com ângulo de contato médio com a água em torno de $18,8^\circ$ (FIGURA 18b). Por esse motivo todas as amostras atacadas quimicamente foram recobertas com filmes ORMOSIL de

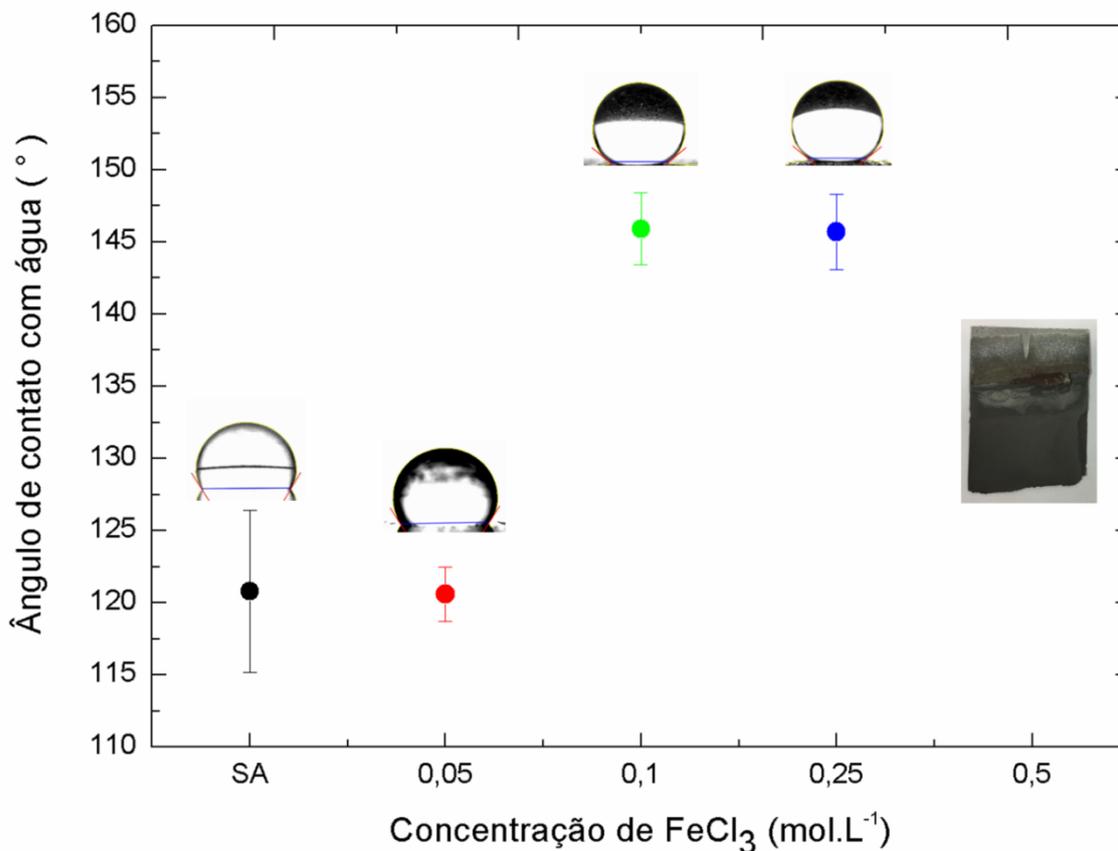
PFOTES para verificar se a rugosidade criada beneficiou o aumento da hidrofobicidade.

Figura 18 – Ângulo de contato com água das amostras (a) CR e (b) atacada quimicamente (sem revestimento).



Na Figura 19, estão apresentados os valores de ângulo de contato com a água obtidos para amostras sem ataque (SA) e atacadas quimicamente em soluções FHH preparadas com soluções de FeCl_3 de diferentes concentrações. Após o revestimento todas as amostras tornaram-se hidrofóbicas. SA e 0,05-FHH-5 apresentaram valores médios de ângulo de contato com água similares, em torno de 120° , típico para revestimentos carbofluorados (QUÉRÉ, 2008; GUO *et al.*, 2012; WANKHEDE, 2013; LIU *et al.*, 2015; VARSHNEY; MOHAPATRA; KUMAR, 2016). As amostras 0,1-FHH-5 e 0,25-FHH-5 apresentaram ângulos de contato significativamente maiores, e também similares entre si, porém, não o suficiente para alcançar a condição de super-hidrofobicidade ($\theta_{\text{água}} > 150^\circ$). Mesmo assim, a condição 0,1-FHH-5 foi escolhida como a melhor para o ataque químico dos substratos de alumínio devido a quantidade de FeCl_3 necessária ser 60% menor que a utilizada em 0,25-FHH-5. Esses resultados demonstram que a rugosidade de fato atua como um amplificador da molhabilidade, tornando o caráter hidrofóbico dos revestimentos baseados em PFOTES mais hidrofóbicos, de acordo com a relação de Wenzel (1936).

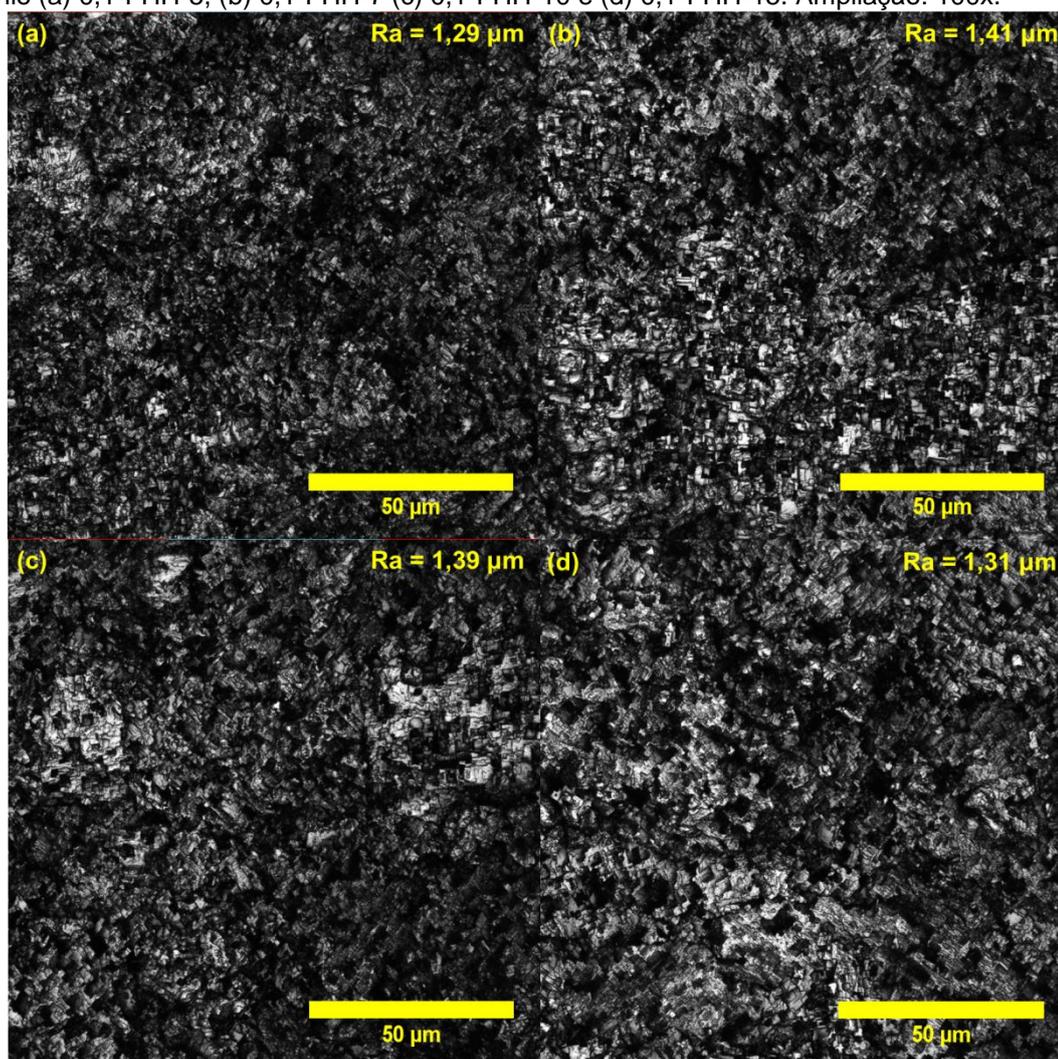
Figura 19 – Ângulo de contato com água em função da concentração de FeCl_3 na solução FHH. Todas as amostras foram revestidas com ORMOSIL de PFOTES.



Uma vez definida a concentração de FeCl_3 mais adequada na solução FHH para a modificação da superfície do alumínio, foi o momento de determinar o tempo de ataque mais adequado. Na Figura 20 estão apresentadas as imagens de microscopia confocal das superfícies dos substratos atacadas em solução FHH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em diferentes tempos e os valores de R_a obtidos. Pelas imagens, é possível observar que as características morfológicas, de um modo geral, são similares. A rugosidade R_a apresentou um aumento seguido por uma diminuição gradual. Acompanhando o progresso do ataque, pela observação dos ensaios em laboratório, aos 2 min a reação tornou-se intensa, indicando que a camada de óxido de alumínio que estava na superfície foi dissolvida e a base metálica entrou em contato com a solução FHH (QU *et al.*, 2006). Aos 4 min, a reação ficou mais intensa com a liberação de grande quantidade de gases. É preciso frisar que tempos inferiores a 5 min não foram suficientes para modificar toda a superfície. Após 6 min, a reação começou a perder intensidade, permanecendo assim até os 15 min. Essa perda de intensidade pode ser associada à decomposição do H_2O_2 , aliada à

formação de produtos insolúveis que se depositaram na superfície do alumínio dificultando o ataque químico, conforme mencionado na seção 3.4.1. Adicionalmente, após os 6 min, a microestrutura formada começou a ser lentamente destruída, refletindo na diminuição da rugosidade com o aumento do tempo de ataque e na fragilização do substrato (FIGURA 20c-d).

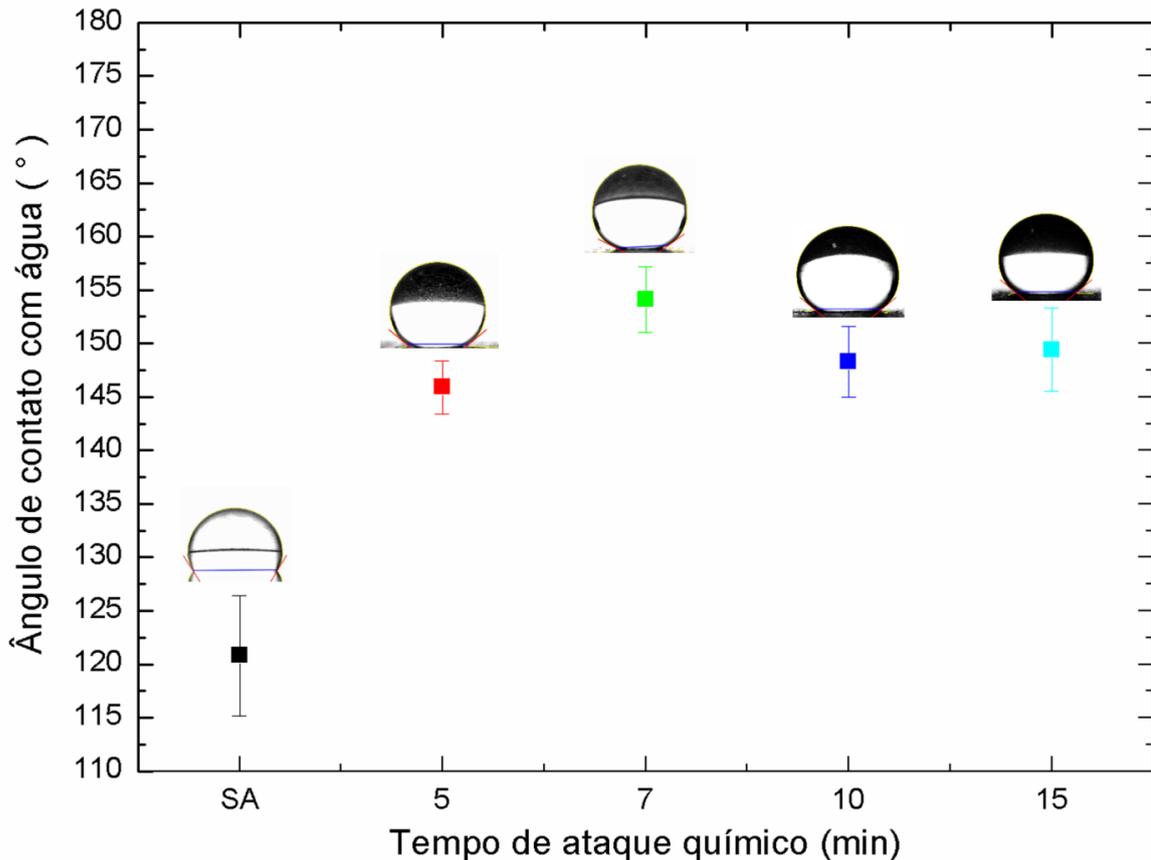
Figura 20 – Imagens de microscopia confocal e valores de rugosidades (Ra) das amostras de alumínio (a) 0,1-FHH-5, (b) 0,1-FHH-7 (c) 0,1-FHH-10 e (d) 0,1-FHH-15. Ampliação: 100x.



Na Figura 21 estão apresentados os valores de ângulo de contato com a água em função dos tempos de ataque químico avaliados. Pode-se observar que todos os tempos ocasionaram aumentos na hidrofobicidade. Contudo, somente o tempo de 7 min proporcionou a rugosidade necessária para a obtenção da super-hidrofobicidade, com ângulo de contato médio de 155°. Com os resultados, concluiu-se então que o tempo de 7 min é o ideal para criar superfícies com

característica super-hidrofóbica para a liga de alumínio ASTM 1200 H14. Provavelmente pela morfologia mais porosa apresentada por esse material após o ataque nessas condições.

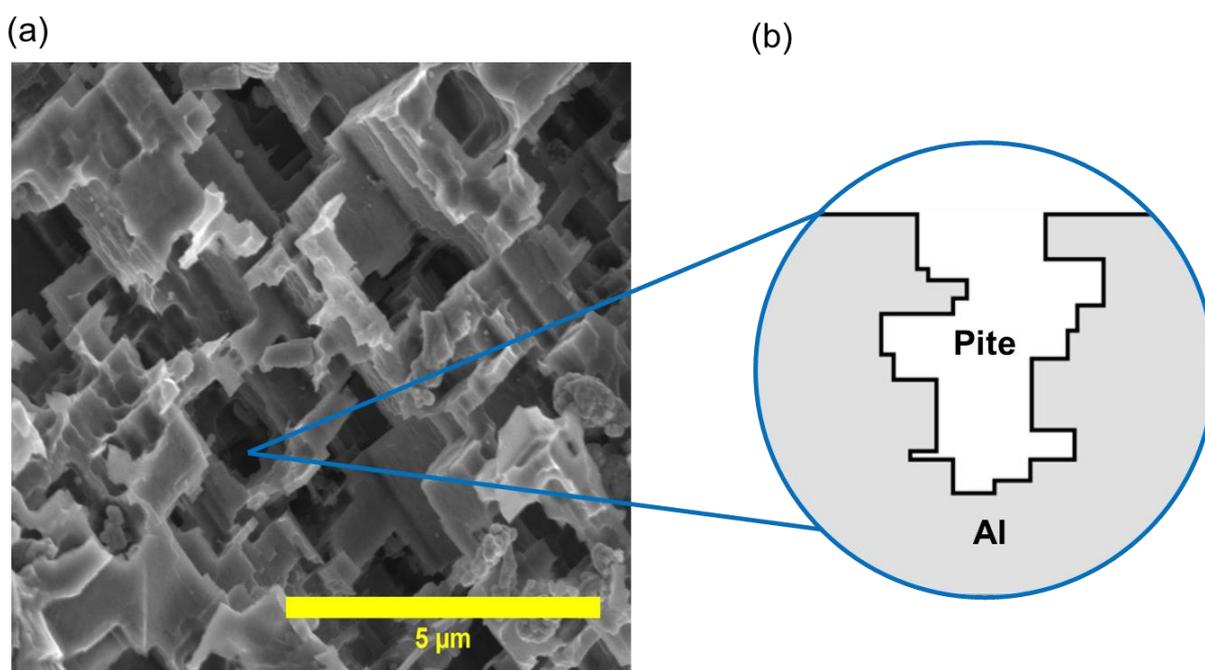
Figura 21 - Ângulo de contato com água em função do tempo de ataque químico.



A morfologia do alumínio 0,1-FHH-7 foi melhor avaliada por MEV. A imagem obtida está apresentada da Figura 22a. O ataque químico com solução FHH levou a criação de pites que, dada estrutura cristalina do alumínio, distribuem-se em formas cúbicas formando inúmeros platôs de tamanho micro e sub-micrométricos, interconectados e distribuídos uniformemente sobre toda a superfície do substrato. Este tipo de microestrutura é típica do alumínio em processos envolvendo *etching* com HCl, tendo sido relatada por Wang *et al.* (2013), Nakayama *et al.* (2014), Bryuzgin *et al.* (2017) e Chen *et al.* (2017). Na Figura 22b, um esquema ilustrativo do pite provocado no alumínio durante o ataque químico com FHH é apresentado. O espaço originado pelo pite é ocupado pelo ar, de tal forma que obtemos um sistema de componentes sólido-ar, assim como descrito pelo modelo de Cassie-Baxter. Esse

ar aprisionado, juntamente com uma porção sólida dotada de superfície hidrofóbica, leva a uma significativa diminuição na adesão sólido-água (WANKHEDE *et al.*, 2013).

Figura 22 – (a) Imagem de MEV da superfície do alumínio 0,1-FHH-7 (ampliação 30000x) e (b) exemplo de corrosão por pite no alumínio.



5.2 Caracterizações das superfícies

Como citado no item 3.6.1, o processo sol-gel baseia-se em reações de hidrólise entre os grupos alcóxidos do precursor e a água, formando grupos silanóis (Si-OH) e posterior condensação desses grupos, com a formação dos siloxanos (Si-O-Si). Os siloxanos podem reagir, por exemplo, com os grupos -OH presentes na superfície do substrato através de ligações Si-O-Su (Su=substrato), formando assim uma interface substrato/filme ligada covalentemente. Para verificar a formação dos siloxanos, bem como a presença dos grupos funcionais - Si-R', responsáveis pelas propriedades superficiais dos revestimentos, caracterizações de FTIR e XPS foram realizadas para analisar as propriedades químicas e estruturais dos revestimentos produzidos. Com o intuito de obter imagens da microestrutura formada através do ataque químico com FHH na superfície do alumínio sem e com revestimento de

ORMOSIL, análises de MEV foram realizadas. Espectros EDS também foram obtidos para se ter informações dos elementos presentes.

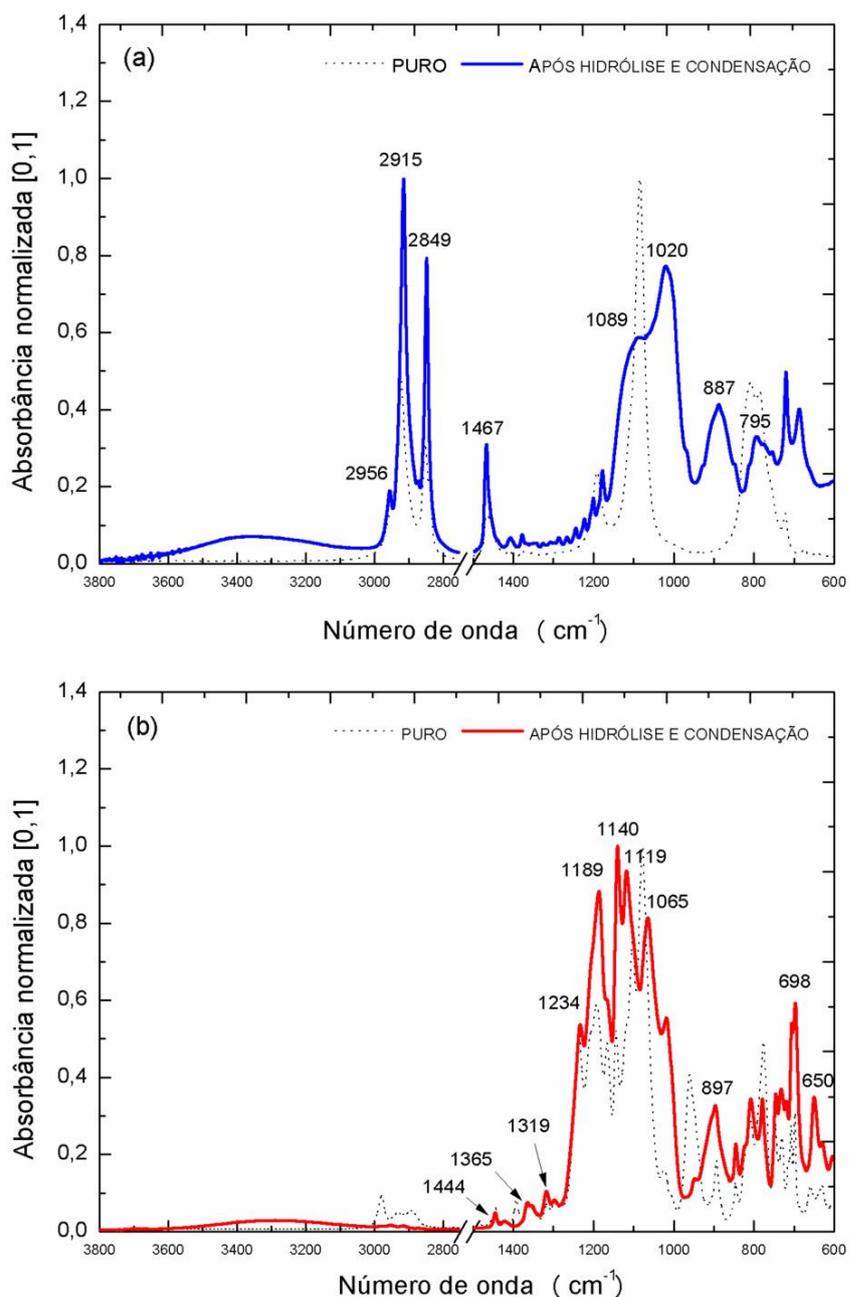
5.2.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia FTIR foi utilizada para analisar as propriedades químicas e estruturais dos filmes produzidos. Na Figura 23 estão apresentados os espectros obtidos por ATR-FTIR dos precursores HDTMS e PFOTES e seus respectivos derivados ORMOSIL não depositados. As linhas pontilhadas representam o precursor puro e as linhas densas representam o precursor após hidrólise e condensação (HC).

Na Figura 23a, a (linha pontilhada) foram identificadas bandas típicas dos alcóxissilanos em 1089 e 795 cm^{-1} , relacionadas às deformações axiais das ligações Si–O–C (decorrente do grupo metóxi) e Si–C (decorrente da cadeia alquílica), respectivamente (AL-OWEINI; EL-RASSY, 2009). Com relação à cadeia alquílica do precursor HDTMS, bandas intensas foram observadas em 2956 cm^{-1} , relacionada à deformação axial assimétrica das ligações C–H dos grupos metila ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$) (MICHALAK *et al.*, 2006; HOUMARD *et al.*, 2009b), e em 2849 e 2915 cm^{-1} , designadas como os modos de deformação axial assimétrica e simétrica das ligações C–H dos grupos CH_2 ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ e $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$), respectivamente (MICHALAK *et al.*, 2006; HOUMARD *et al.*, 2009b). Adicionalmente, verificou-se uma banda localizada em 1467 cm^{-1} atribuída a deformações angulares das ligações C–H (HOUMARD *et al.*, 2009b). Após o processo de hidrólise e condensação (linha densa), houve o aparecimento de uma banda larga e de um ombro na faixa de $1150\text{-}975\text{ cm}^{-1}$, e outra em 887 cm^{-1} , relacionadas às deformações axiais assimétrica e simétrica, respectivamente, das ligações siloxano (Si–O–Si) (AL-OWEINI; EL-RASSY, 2009). Outras duas bandas, uma larga – na região de $3750\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ (deformação axial da ligação O–H) – e outra na forma de ombro por volta de 980 cm^{-1} (deformação axial da ligação Si–OH) revela presença de água e a formação de grupos silanóis (Si–OH), respectivamente (PRIMEAU; VAUTEY; LANGLET, 1997; AL-OWEINI; EL-RASSY, 2009; HOUMARD *et al.*, 2009b). A banda em 795 cm^{-1} continua presente uma vez que a ligação Si–C não é hidrolisável. Dessa forma, uma estrutura ORMOSIL, de fato, foi desenvolvida a partir do HDTMS.

Na Figura 23b (linha pontilhada) bandas referentes às deformações axiais, assimétrica e simétrica, da ligação Si–O–C₂H₅ foram observadas em torno em 1119 e em torno de 960 cm⁻¹. Essas ligações, presentes na estrutura da molécula de PFOTES, desaparecem durante a etapa de hidrólise, levando à formação de grupos silanóis (linha densa), observados na faixa de 3600-3000 cm⁻¹ (νO–H) e em torno de 960 cm⁻¹ (νSi–OH). Outro reflexo do processo de hidrólise pode ser observado na diminuição considerável das bandas na região de 3000-2850 cm⁻¹ (νCH₂ e νCH₃) e em 1365 cm⁻¹ (δCH₃), decorrente da substituição dos grupos etóxi (–C₂H₅), restando somente os da cadeia carbônica, que apresenta predominância de ligações C–F. Tais ligações apresentam bandas de deformação axial assimétrica e simétrica em 1234, 1189, 1141 (JI *et al.*, 2014; GURAV *et al.*, 2016), 1119 cm⁻¹ (GURAV *et al.*, 2016), 897, 698 e 650 cm⁻¹ (JI *et al.*, 2014; GURAV *et al.*, 2016) pertencentes ao grupos –CF₂–CF₃. Dada a multiplicidade de bandas referentes à ligação C–F, especialmente na região de 1250-950 cm⁻¹, a indexação da banda relacionada à ligação Si–O–Si fica comprometida, porém, ela ainda pode ser observada em torno de 1135 cm⁻¹ (LATTHE *et al.*, 2009; SONG *et al.*, 2012), indicando também o desenvolvimento da estrutura ORMOSIL de PFOTES. Em ambos os casos, Figuras 23a-b, a presença do grupo silanol é importante, pois é fundamentalmente a partir dela que ocorre a adesão do filme ORMOSIL à superfície do substrato, primeiramente via ligação de hidrogênio e posteriormente via o estabelecimento de ligações do tipo Su–O–Si (sendo Su=substrato) (RASSY; PIERRE, 2005). Uma boa adesão garante a longevidade do efeito hidrofóbico propiciado pela exposição das cadeias alquílicas, fluoradas ou não. Informações químicas das superfícies revestidas são apresentadas a seguir, na discussão dos dados de XPS.

Figura 23 - Espectros ATR-FTIR de ORMOSIL de (a) HDTMS e (b) PFOTES. A linha pontilhada (.....) representa o precursor puro e alinha cheia (—) o precursor após hidrólise e condensação.



Os ensaios de FTIR não fornecem informações específicas sobre as propriedades superficiais dos revestimentos, que influenciam particularmente o comportamento molhante. Portanto, as propriedades químicas superficiais desses revestimentos foram analisadas por XPS.

5.2.2 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A química da superfície dos revestimentos foi analisada por XPS. A Figura 24 mostra quatro espectros amplos (entre 0 e 1100 eV) obtidos a partir das amostras CR, 0,1-FHH-7, 0,1-FHH-7-HDTMS e 0,1-FHH-7-PFOTES. Resultados referentes às energias de ligação e porcentagens elementares estão numericamente expressos na Tabela 3.

Figura 24 - Espectros amplos de XPS para as amostras (a) CR, (b) 0,1-FHH-7, (c) 0,1-FHH-7-HDTMS e (d) 0,1-FHH-7-PFOTES.

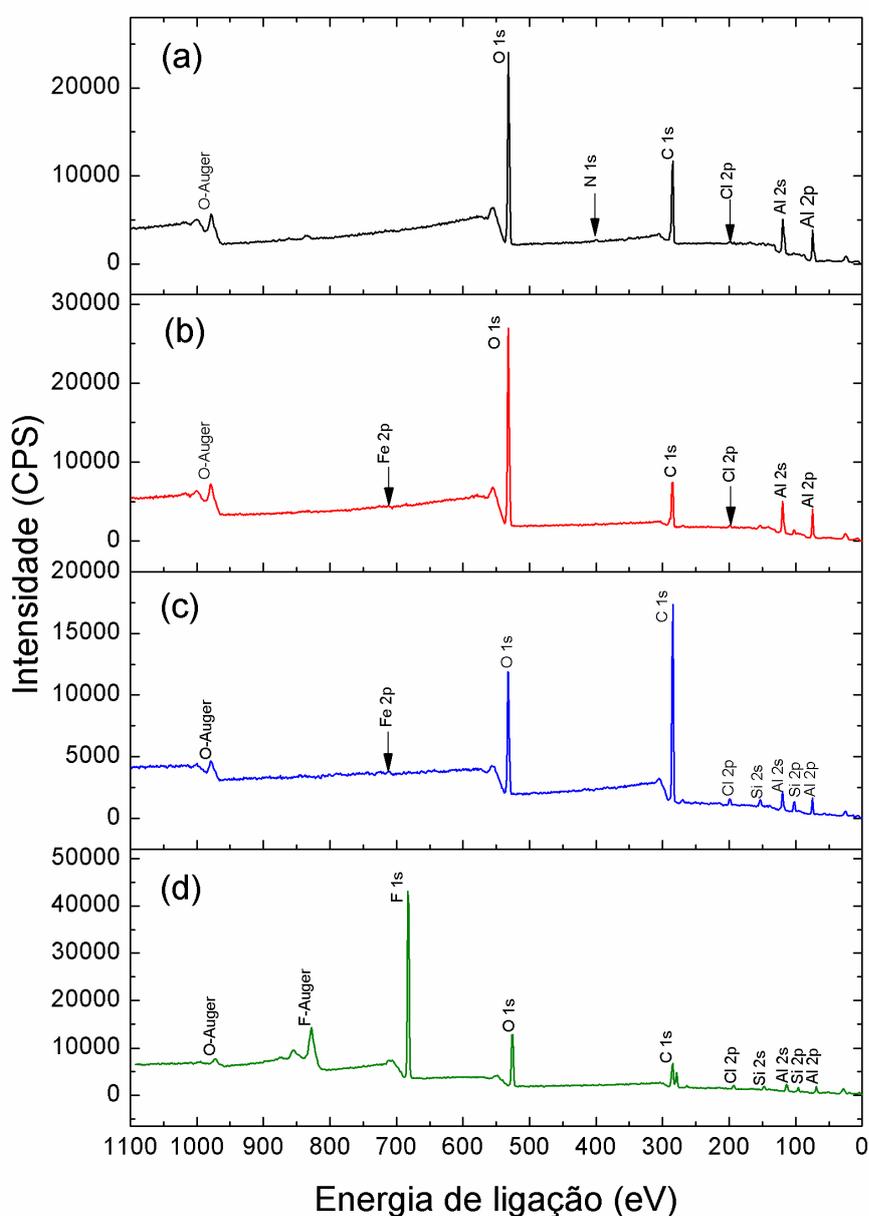


Tabela 3 - Energias de ligação (eV) e percentuais atômicos dos elementos relativos para amostras de alumínio CR e funcionalizadas. Os valores entre parênteses representam os percentuais atômicos.

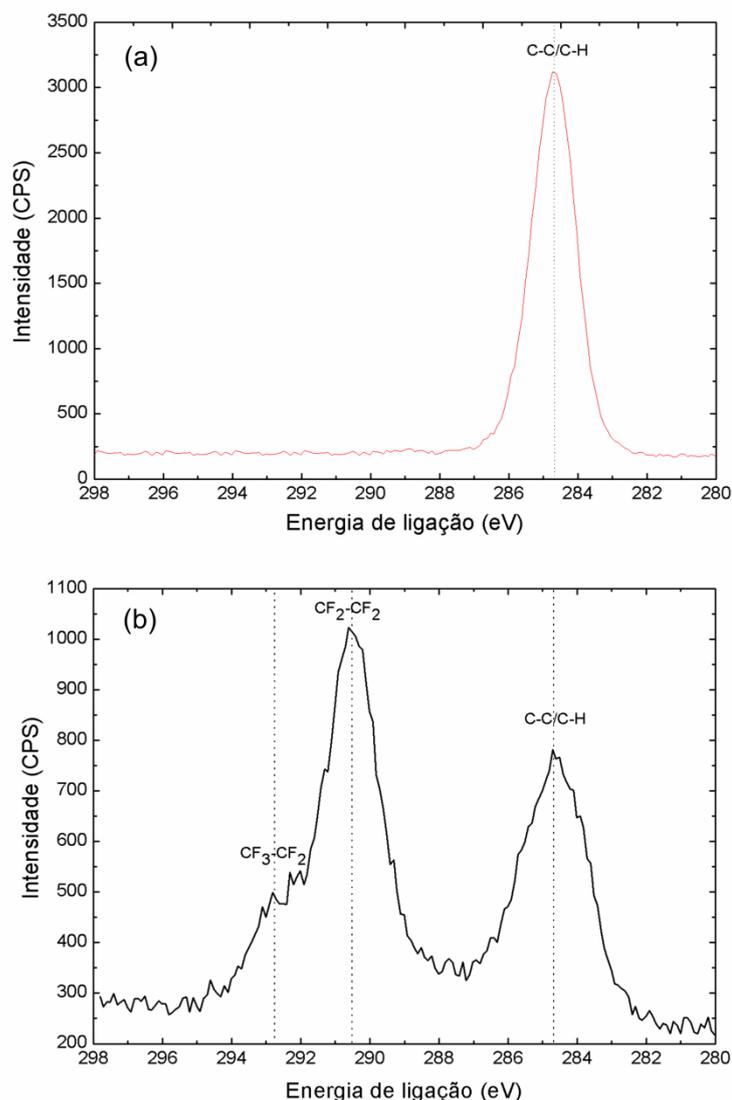
Amostra	Al 2p	O 1s	C 1s	Si 2p	F 1s	Cl 2p	Fe 2p	N 1s
CR	74,3 (32,0)	531,3 (30,2)	284,6 (36,2)	-	-	192,3 (1,0)	-	399,3 (0,6)
0,1-FHH-7	74,2 (30,6)	531,2 (38,9)	284,6 (29,5)	-	-	198,2 (0,8)	711,2 (0,2)	-
0,1-FHH-7-HDTMS	74,3 (11,2)	532,3 (18,0)	284,6 (64,4)	101,3 (4,8)	-	199,3 (1,4)	712,3 (0,2)	-
0,1-FHH-7-PFOTES	74,1 (9,6)	531,1 (16,1)	284,6 (36,9)	101,1 (5,0)	688,1 (30,8)	198,1 (1,6)	-	-

A presença do alumínio é inevitável uma vez que é constituinte majoritário do substrato metálico utilizado. O sinal do oxigênio também é razoável visto que constitui a camada Al_xO_y naturalmente formada pela exposição do alumínio ao ar, está presente nos produtos decorrentes da solução oxidante FHH e faz parte da composição do filme ORMOSIL depositado. Por fim, a ocorrência unânime dos sinais do carbono e cloro nas diferentes amostras pode ser justificada por contaminações durante o manuseio, o que pode ter levado à deposição de gordura e suor. O aparecimento do nitrogênio na amostra CR pode ser devido às contaminações remanescentes das medidas que foram realizadas anteriormente na amostra 0,1-FHH-7-PFOTES, que contém flúor.

Os picos de alumínio e oxigênio apresentados no espectro 0,1-FHH-7 são resultantes da presença dos grupos hidroxilos hidrofílicos Al-OH (HUANG; SARKAR; CHEN, 2015) formados durante a reação do FHH com o alumínio. O espectro de 0,1-FHH-7-HDTMS mostra um aumento na intensidade do pico de carbono, consistente com a presença de longas cadeias alquílicas do HDTMS enquanto que o espectro 0,1-FHH-7-PFOTES mostra um pico adicional de flúor referente à cadeia fluoroalquílica do PFOTES (LAI *et al.*, 2008; ZHANG *et al.*, 2011), bem como a presença do pico Auger do flúor, o que confirma a presença deste elemento na superfície (SINAPI *et al.*, 2007). Os espectros das amostras funcionalizadas mostraram, como esperado, picos de silício e atenuação dos picos do alumínio, indicando que os revestimentos ORMOSIL foram depositados com sucesso. Adicionalmente, a presença do alumínio nas amostras funcionalizadas com ORMOSIL indica que a profundidade de penetração dos elétrons excede às espessuras dos revestimentos que provavelmente estão na ordem de nanômetros.

Como o objetivo das caracterizações é avaliar a presença de grupos funcionais na superfície do alumínio, os dados de XPS de alta resolução foram coletados para átomos de carbono para obter informações mais detalhadas sobre as ligações químicas, podendo assim obter a natureza dos grupos funcionais agregados à superfície e examinar a existência de um revestimento ORMOSIL. Um ajuste de curva dos espectros de C1s das amostras 0,1-FHH-7-HDTMS e 0,1-FHH-7-PFOTES são apresentados na Figura 25a-b, respectivamente. Os picos foram ajustados a partir de dados provenientes da literatura (HOZUMI *et al.*, 1999; SINAPI *et al.*, 2007; LAI *et al.*, 2008; ZUO *et al.*, 2008; LA *et al.*, 2011, OU *et al.*, 2016). Na Figura 25a, o pico em 284,6 eV foi atribuído a grupos C-C/C-H relativos à longa cadeia alquílica do HDTMS (OU *et al.*, 2016). A presença de contaminantes orgânicos, como gordura, como já mencionado, podem também contribuir para um sinal nessa região. Na Figura 25b, cinco picos foram localizados em 284,6, 286,2, 288,2, 290,5, e 292,7 eV. Eles correspondem aos grupos C-C/C-H, C-O, O-C=O, CF₂-CF₂ e CF₃-CF₂, respectivamente. (HOZUMI *et al.*, 1999; SINAPI *et al.*, 2007; LAI *et al.*, 2008; ZUO *et al.*, 2008; LA *et al.*, 2011; LAKSHMI *et al.*, 2014). O grupo C-C/C-H foi atribuído ao grupo metileno (CH₂) da cadeia do perfluoroalquil, em conjunto com contaminantes indesejados de carbono adsorvidos do ambiente, aos quais também foram atribuídos os grupos C-O e O-C=O (SINAPI *et al.*, 2007; LA *et al.*, 2011;). É importante destacar novamente a observação dos sinais referentes aos grupos CF₂ e CF₃, decorrentes também da cadeia do perfluoroalquil (HOZUMI *et al.*, 1999; SINAPI *et al.*, 2007; ZUO *et al.*, 2008; LAI *et al.*, 2008; LA *et al.*, 2011), a presença deles confirmam uma deposição bem sucedida dos revestimentos ORMOSIL de PFOTES sobre a superfície do alumínio.

Figura 25 - Espectros XPS C_{1s} de alta resolução para as amostras (a) 0,1-FHH-7-HDTMS e (b) 0,1-FHH-7-PFOTES.

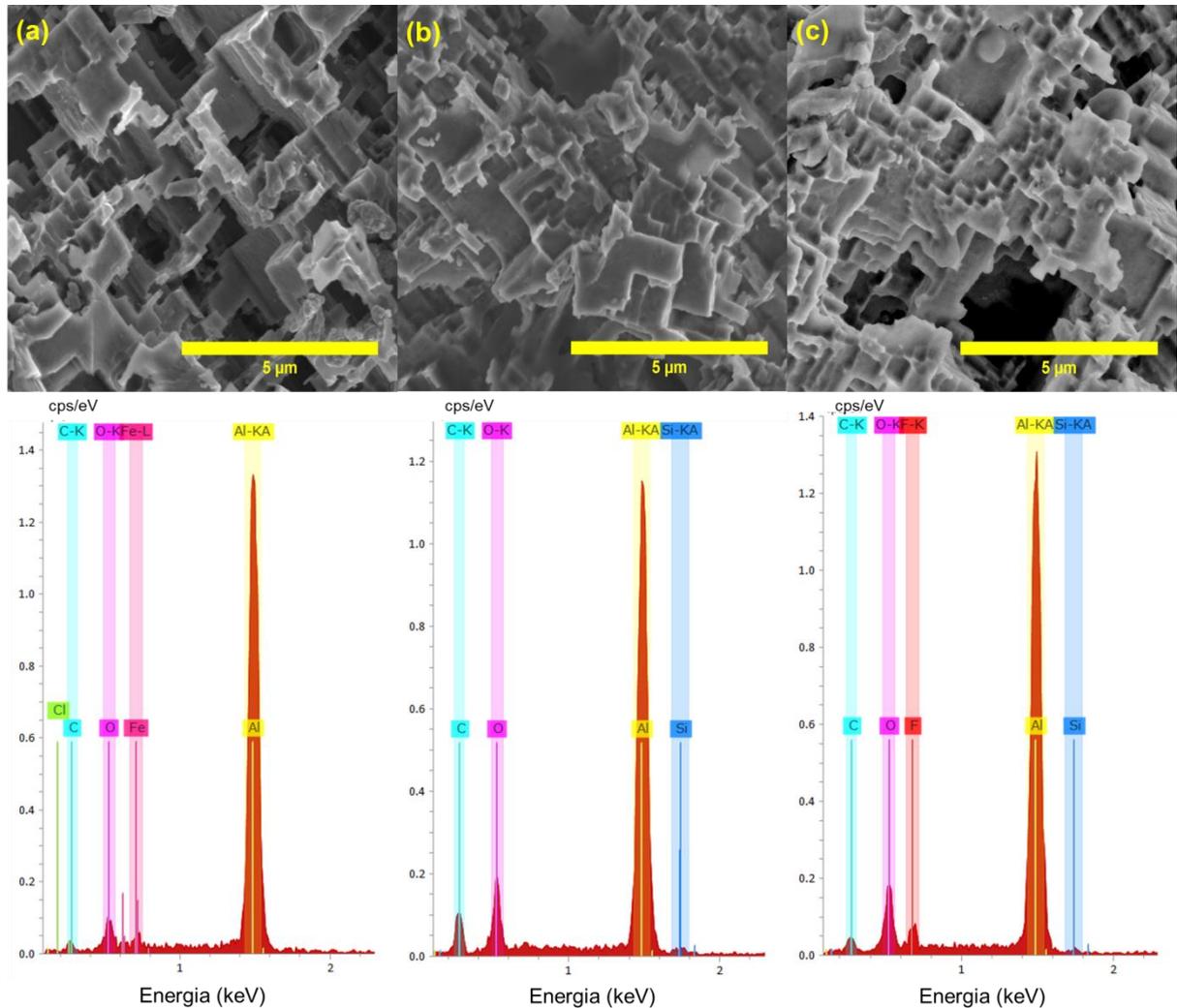


5.2.3 Microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de energia dispersiva de raios X (MEV/EDS)

As análises de MEV foram realizadas nas amostras com o intuito de obter imagens da microestrutura formada através do ataque químico com FHH na superfície do alumínio sem e com revestimento de ORMOSIL. Espectros EDS também foram obtidos para se ter informações dos elementos presentes. A Figura 23 mostra imagens de MEV e espectros de EDS correspondentes obtidos nas superfícies das amostras 0,1-FHH-7, 0,1-FHH-7-HDTMS e 0,1-FHH-7-PFOTES. Comparando as imagens, observa-se que não exibem diferenças significativas entre

as amostras, ou seja, o revestimento empregado acompanha a topografia desenvolvida, não a mascarando. Tal observação provavelmente está relacionada à homogeneidade e as espessuras muito finas e dos revestimentos de ORMOSIL depositados. Sobre os espectros de EDS, todos indicam a presença de alumínio, carbono e oxigênio. A presença do alumínio é justificável, uma vez que ele é o constituinte majoritário do substrato utilizado. A ocorrência dos sinais de carbono pode ser justificada por contaminações durante o manuseio, mas sua intensidade é maior para as amostras revestidas (FIGURA 23b-c), especialmente a de HDTMS que possui a cadeia alquílica mais longa em sua composição. O sinal do oxigênio constitui a camada de óxido naturalmente formada pela exposição do alumínio ao ar e está presente nos produtos decorrentes da solução oxidante FHH. Além disso, a presença de oxigênio parece ser maior para as amostras revestidas (FIGURA 23b-c), pois o oxigênio também faz parte da composição do filme ORMOSIL depositado. A presença de cloro a amostra 0,1-FHH-7 e ferro nas amostras 0,1-FHH-7 e 0,1-FHH-7-HDTMS (FIGURAS 23a-b) pode ser atribuído a resíduos da solução FHH. De acordo com os resultados, ambos os espectros de EDS das amostras revestidas sugerem a presença de átomos de Si nas superfícies das amostras de que devem ser fornecidas pelos precursores de ORMOSIL. Além disso, o espectro de 0,1-FHH-7-PFOTES mostra um pico adicional de flúor relacionado à cadeia fluoroalquila de PFOTES que reforça este argumento. Esses resultados indicam o sucesso da deposição dos filmes ORMOSIL.

Figura 26 - Imagens de MEV e análises de EDS dos substratos de alumínio quimicamente atacado: (a) sem deposição de ORMOSIL, (b) com deposição de ORMOSIL de HDTMS e (c) com deposição de ORMOSIL de PFOTES. Ampliação: 30000x.



5.3 Funcionalidade superficial dos substratos

Como já mencionado, a molhabilidade de uma superfície sólida depende tanto da sua composição química quanto da sua estrutura geométrica (WANKHEDE *et al.*; 2013). Na seção anterior foram discutidos os parâmetros utilizados nesse trabalho para a obtenção da rugosidade ideal e nessa seção serão abordadas a influência dos recobrimentos selecionados, baseados em ORMOSIL de PFOTES e HDTMS. Por apresentarem propriedade super-hidrofóbica, não foi possível depositar gotas de volumes inferiores a 10 µL sobre as superfícies funcionalizadas, pois elas eram repelidas, impossibilitando a deposição (FIGURA 27). Somente nessas

condições elas caiam, sob o efeito da gravidade, permitindo a medição dos ângulos de contato. A Figura 28 mostra os valores de ângulo de contato com a água obtidos para amostras sem revestimento (SR) e revestidas com ORMOSIL de PFOTES, HDTMS e em TEOS (para fins de comparação). As imagens das gotas depositadas estão inseridas no gráfico.

Figura 27 - Teste de aderência para gotas com volume menores que 10 μL .

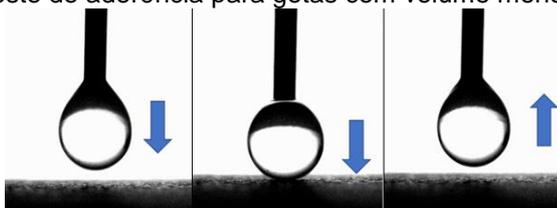
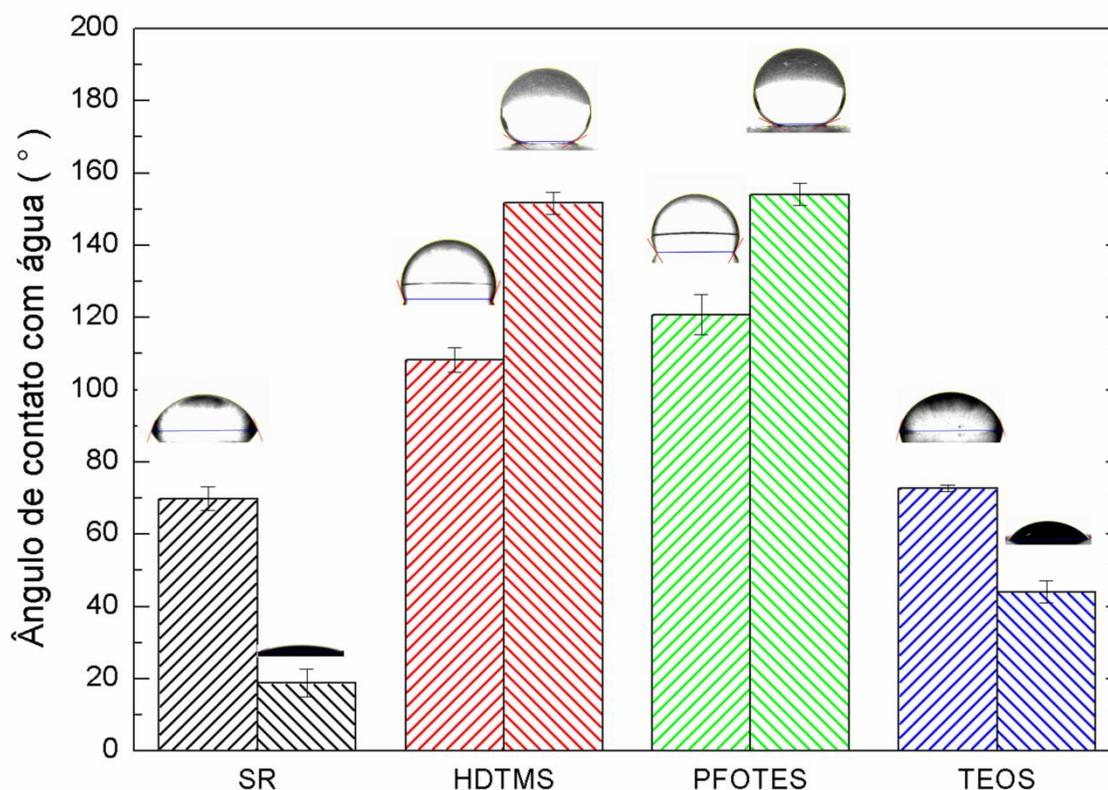


Figura 28 - Ângulos de contato com água obtidos para os substratos de alumínio SR e funcionalizadas. Sem ataque (///) e com ataque químico (\\) em solução FHH.



Conforme discutido na seção 5.1, o substrato de alumínio CR é hidrofílico, com um ângulo de contato médio com a água em torno de 69,9°. Contudo, pelo simples revestimento com ORMOSIL de HDTMS e PFOTES, tornou-se hidrofóbico, com seu ângulo de contato médio aumentado para 108,3° e 120,8°, respectivamente. Valores similares foram alcançados com esses recobrimentos

(SINAPI *et al.*, 2007; NAKAYAMA *et al.*, 2015). Para a amostra com revestimento de ORMOSIL de TEOS, o valor de ângulo de contato encontrado foi maior que os citados na literatura (HOUMARD *et al.*, 2014). Isso pode estar relacionado aos resíduos de grupos alcóxidos presentes na superfície, que não foram removidos devido à temperatura do tratamento térmico utilizado neste trabalho não ter sido alta o suficiente, indicando uma reação sol-gel incompleta do precursor de TEOS (HOUMARD, 2009a). Após o ataque químico, seguido do recobrimento, a microestrutura desenvolvida aliada à modificação com materiais de baixa energia resultou, como esperado para o HDTMS e o PFOTES, num aumento nos ângulos de contato com água, alcançando valores acima de 150° . Já para as amostras quimicamente atacadas e revestidas com ORMOSIL de TEOS apresentaram, como esperado, diminuição nos valores de ângulo de contato, ou seja, aumento na hidrofilicidade.

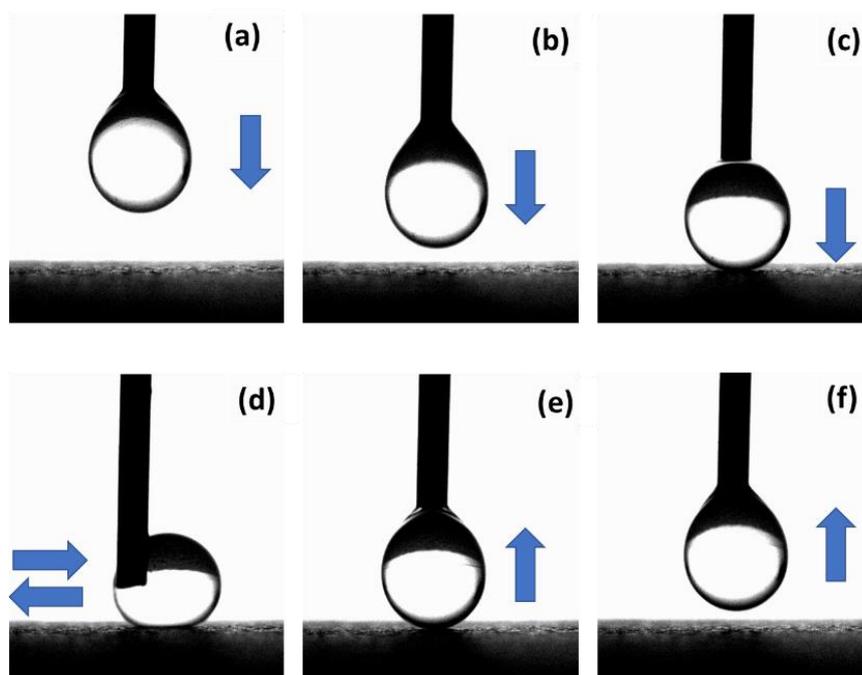
Na superfície rugosa, a área de contato real com as gotas de água é consideravelmente menor, de modo que a força de adesão entre o líquido e a superfície torna-se muito mais fraca que as força de coesão que ocorre entre as moléculas de água, conferindo à gota uma forma quase esférica (WANKHEDE *et al.*, 2013). Na Figura 29 estão apresentadas fotos de uma gota de água que rola sobre a superfície super-hidrofóbica obtida pelo do ataque químico e recobrimento baseado em PFOTES. Resultados parecidos também foram obtidos com o revestimento baseado em HDTMS. O ângulo de deslizamento foi menor que 5° .

Figura 29 - Imagens de uma gota de água rolando em uma superfície rugosa, revestida com PFOTES, quando inclinada a um ângulo menor do que 5° . A seta indica o sentido do movimento da gota.



Com relação à aderência, na Figura 30 temos imagens de uma sequência de deposição realizada com a mesma superfície baseada em PFOTES, descrita anteriormente.

Figura 30 – Aderência de uma gota de água de 5 μL sobre uma amostra funcionalizada. Gota suspensa na seringa (a-b), em contato com a superfície (c), sendo arrastada sobre a superfície (d) e sendo afastada facilmente da superfície (e-f). As setas indicam a direção da movimentação da gota.

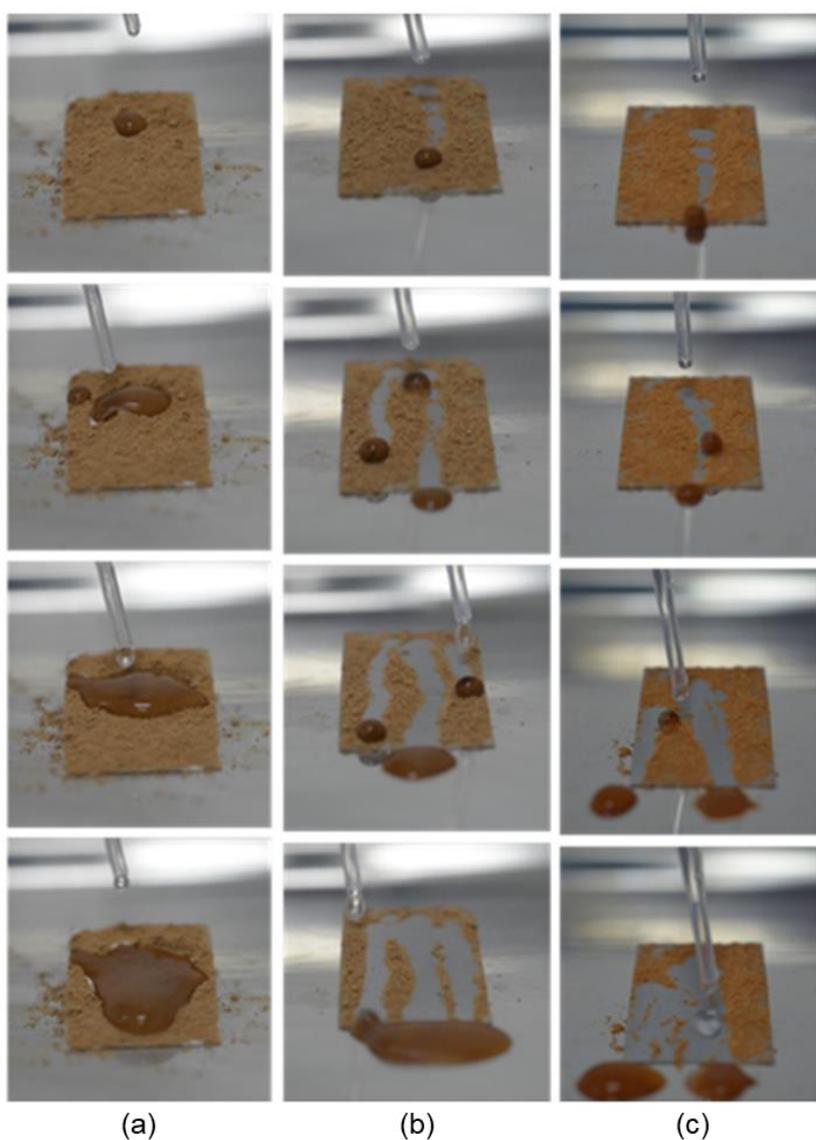


As setas representam a direção de movimento da gota de água, com volume aproximado de 5 μL , sobre a superfície. Em primeiro lugar, a gota suspensa foi colocada em contato com a superfície (FIGURA 30a-c). Em seguida a gota foi movimentada pela superfície para a direita e para a esquerda, repetidamente (FIGURA 30d). A gota manteve um formato esférico praticamente perfeito, mesmo ao ser pressionada pela agulha contra o substrato (FIGURA 30d). Ao se suspender a agulha (FIGURA 30e-f) a gota despreendeu-se facilmente da superfície, sem deixar gotículas de água remanescentes, mostrando que a superfície modificada mostrou quase nenhuma adesão com a água, confirmando sua super-hidrofobicidade. Os mesmos resultados foram obtidos com o recobrimento baseado em HDTMS.

A facilidade de limpeza também foi avaliada (FIGURA 31). Uma camada de tijolo finamente triturado foi polvilhada na superfície do alumínio CR (FIGURA 31a) e sobre amostras quimicamente atacadas e recobertas com PFOTES (FIGURA

31b) e HDTMS (FIGURA 31c). Posteriormente, gotas de água foram depositadas sobre as amostras “sujeiras” e pode-se observar que a gota não foi capaz de remover a sujeira sobre a amostra CR, formando inclusive uma pequena lama. Já nas super-hidrofóbicas, durante o processo de deslizamento das gotas, a sujeira foi imediatamente recolhida e transportada por elas, deixando a superfície novamente limpa.

Figura 31 - Facilidade de limpeza das amostras de alumínio (a) CR (b) 0,1-FHH-7-HDTMS e (c) 0,1-FHH-7-PFOTES.



Durante o rolamento, foi observado que a gota manteve uma forma esférica, como mostrado na Figura 32. Dessa forma, pode-se afirmar que o

tratamento de superfície aplicado foi eficiente para funcionalizar o substrato da liga de alumínio ASTM 1200 H14 e agregar a propriedade de facilidade de limpeza. Adicionalmente, é importante salientar a super-hidrofobicidade obtida com o ORMOSIL baseado em HDTMS, que foram semelhantes com os encontrados para revestimentos de ORMOSIL com PFOTES, confirmando-o como um substituto viável aos compostos fluorados para aplicações de repelência à água, especialmente no quesito custo – uma vez que o precursor PFTOES apresenta custo maior.

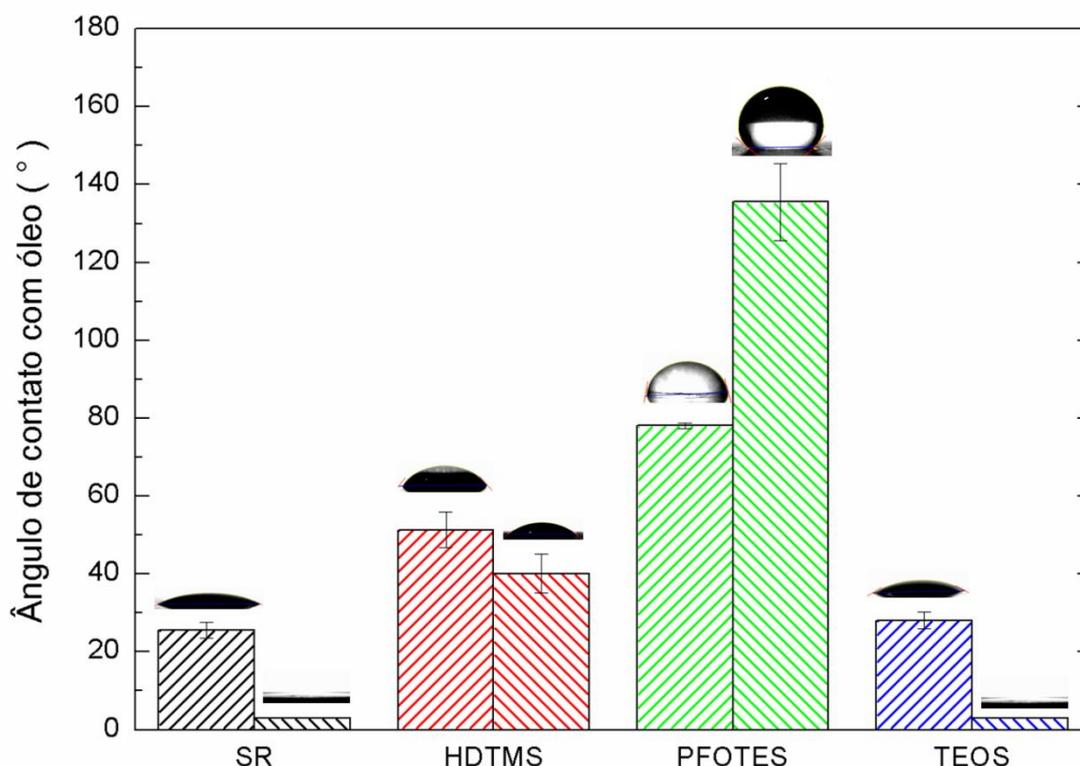
Figura 32 – Gota de água após limpeza de amostra atacada e revestida com ORMOSIL



Outra maneira de avaliar a facilidade de limpeza é conhecendo sua afinidade para com substâncias gordurosas, ou seja, a sua oleofobicidade. Sendo assim, ângulos de contato foram medidos utilizando o Nujol. Os resultados estão apresentados na Figura 33. Em relação à molhabilidade com água, os valores obtidos foram menores, sugerindo maior afinidade das superfícies com componentes apolares como o óleo. Tal característica é justificável considerando a menor tensão de superfície do óleo mineral (30 mJ.m^{-2}) do que a da água (72 mJ.m^{-2}), o que favorece a propagação do óleo (HOUMARD, 2009a). Os revestimentos ORMOSIL de HDTMS mostraram-se oleofílicos, o que pode ser justificado também pelas cadeias alquílicas apolares dispostas sobre a superfície do substrato após a modificação que podem interagir via forças de van der Waals. A superfície quimicamente atacada e recoberta com PFOTES merece destaque. Ela apresentou ângulo de contato médio com o óleo em torno de 136° , ou seja, ela é oleofóbica. O PFOTES, por possuir uma componente dispersiva da sua energia superficial mais baixa, apresenta uma maior repulsão ao óleo.

Com a introdução de rugosidade, as superfícies revestidas com ORMOSIL de HDTMS e TEOS mostraram intensificação da oleofilicidade, como descrito no modelo de Wenzel (1936), porém, nas amostras de alumínio quimicamente atacadas e revestidas com ORMOSIL de PFOTES não foi observada essa tendência. Essas superfícies exibiram características oleofóbicas mesmo que a superfície do alumínio sem ataque e com revestimento tenha apresentado ângulo de contato com óleo menor que 90° . Neste caso, podemos inferir que a superfície não é oleofílica o bastante para deixar as bolsas de ar saírem dos poros quando a gota entra em contato com a superfície, conferindo à mesma propriedade de oleofobicidade como descrito no modelo de Cassie-Baxter adaptado (EQUAÇÃO 9). Assim sendo, nem toda superfície super-hidrofóbica é oleofílica, a exceção é justamente o recobrimento ORMOSIL baseado em PFOTES depositado sobre a superfície da amostra de alumínio atacada quimicamente. Nesse sentido, a influência da rugosidade novamente se mostrou fundamental.

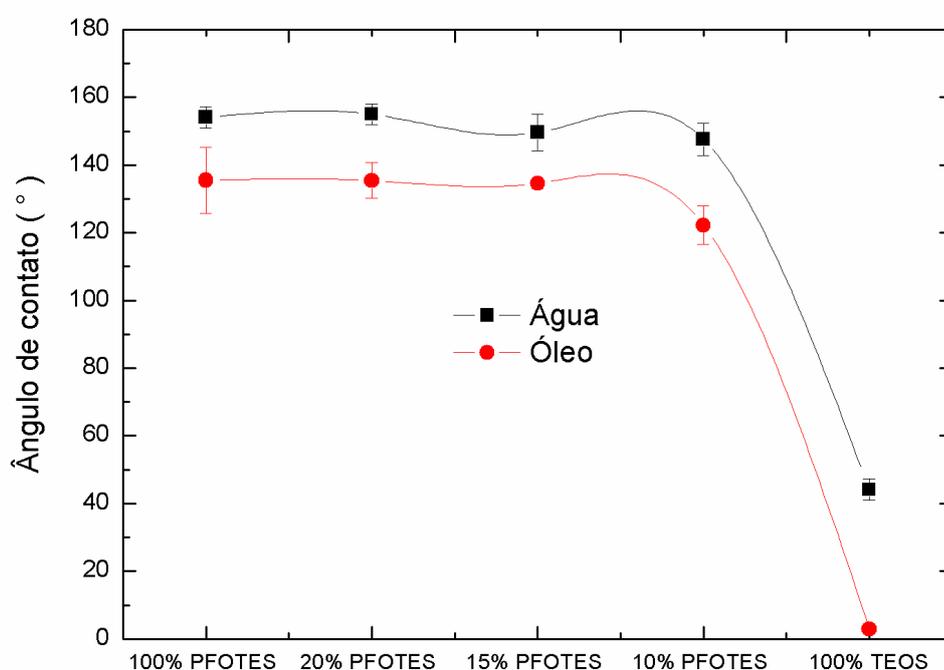
Figura 33 - Ângulos de contato com água obtidos para os substratos de alumínio SR e funcionalizadas. Sem ataque (///) e com ataque químico (\\\).



O PFOTES é um composto com custo elevado. Dependendo do grau de pureza, 1 mL do produto chega a custar 40 e 90 vezes mais caro que a mesma

quantidade de HDTMS e TEOS, respectivamente. Porém, como já foi verificado, esse composto tem grande relevância tecnológica na obtenção de superfícies com elevado grau de repelência. Sendo assim, visando otimizar a quantidade mínima de PFOTES necessária para o estabelecimento da propriedade anfifóbica, filmes ORMOSIL com diferentes concentrações proporções de PFOTES e TEOS foram preparados. Os resultados estão apresentados na Figura 34. Medidas de ângulos de contato com água e óleo foram feitas em substratos de alumínio sem revestimento e revestidas com ORMOSIL de TEOS para fins de comparação.

Figura 34 - Ângulos de contato com água e óleo medidos para diferentes concentrações de PFOTES+TEOS.



Pelos valores de ângulo de contato obtidos com água e óleo, levando em consideração o desvio padrão, pode-se afirmar que filmes ORMOSIL preparados com 20% PFOTES ainda mantém as mesmas características anfifóbicas daqueles preparados com 100% PFOTES. De fato, valores intermediários em 20-15% também podem apresentar tal propriedade. Esse dado revela a possibilidade de redução significativa do valor da produção desse tipo de revestimento. Além disso, os potenciais riscos ambientais associados à degradação de produtos carbofluorados seriam minimizados pela menor quantidade utilizada de PFOTES.

6 CONCLUSÕES

Revestimentos super-hidrofóbicos e oleofóbicos foram obtidos na superfície da liga de alumínio ASTM 1200 H14. A superfície do alumínio teve sua rugosidade modificada por ataque químico em solução de $\text{FeCl}_3 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ (FHH) seguidos da deposição de revestimentos derivados de silicatos organicamente modificados (*Organically Modified Silicates*, ORMOSIL) utilizando PFOTES e HDTMS como precursores. Imagens de microscopia confocal e MEV mostraram que uma rugosidade foi criada uniformemente por toda a superfície, bem como a homogeneidade do revestimento depositado. Estudos por FTIR e XPS confirmaram a formação da rede ORMOSIL, bem como a presença dos grupos funcionais presentes na superfície das amostras, responsáveis pelas propriedades super-hidrofóbicas e oleofóbicas. Medidas de ângulo de contato com água e óleo mostraram que todas as superfícies quimicamente atacadas e funcionalizadas com ORMOSIL apresentaram propriedades super-hidrofóbicas, com ângulos de contato maiores que 150° . Já as superfícies funcionalizadas com ORMOSIL de PFOTES mostraram também propriedades oleofóbicas, com ângulo de contato médio com óleo mineral em torno de 136° . Foram depositados revestimentos de ORMOSIL produzidos com diferentes concentrações de PFOTES+TEOS para avaliar a possível redução de custos do processo sem perda das propriedades hidrofóbicas/oleofóbicas. Os resultados mostraram que é possível produzir revestimentos super-hidrofóbicos e oleofóbicos utilizando de 15 a 20% de PFOTES, que reduziria os custos do processo.

Estudos de resistência mecânica, avaliação da estabilidade em diversos tipos de ambientes e tempos dos revestimentos seriam importantes para se avaliar o desempenho do produto. Devido ao tempo de execução deste trabalho, não foi possível a realização desses estudos, mas são estudos importantes que devem ser realizados em trabalhos futuros.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. *Química Nova*, v. 27, n. 1, p. 84-88, Jan./Fev. 2004.

ALLEN, D. M.; ALMOND, H. J. A. Characterisation of aqueous ferric chloride etchants used in industrial photochemical machining. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 149, n. 1-3, p. 211-217, June, 2004.

AL-OWEINI, R.; EL-RASSY, H. Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several $\text{Si}(\text{OR})_4$ and $\text{R}^n\text{Si}(\text{OR}')_3$ precursors. *Journal of Molecular Structure*, v. 919, p. 140-145, 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM B221-14. *Standard Specification for Aluminum and Aluminum-Alloy Extruded Bars, Rods, Wire, Profiles, and Tubes*. Unites States. 2014.15p.

ATTIA, S. M.; WANG, J.; WU, G.; SHEN, J.; MA, J. Review on Sol-Gel Derived Coatings: Process, Techniques and Optical Applications. *Journal of Materials Science and Technology*, v. 18, n. 3, p. 1926-1933, 2009.

BENVENUTTI, E.V.; MORO, C. C.; COSTA, M. H.; GALLAS, M. R. Materiais híbridos a base de sílica obtidos pelo método sol-gel. *Química Nova*, v. 32, n. 7, p. 1926-1933, 2009.

BICO, J.; TORDEUX, C.; QUÉRÉ, D. Rough wetting. *Europhysics Letters*. 55 (2001) 214-220.

BICO, J.; TORDEUX, C.; QUÉRÉ, D. Pearl drops. *Europhysics Letters*, v. 47, n. 2, p. 220-226, July 1999.

BRINKER, C.J.; SCHERER, G.W. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. London: Academic Press Inc., (1990) 908.

BRYUZGIN, E.V.; KLIMOV, V.V.; REPIN, S.A.; NAVROTSKIY, A.V.; NOVAKOV, I.A. Aluminum surface modification with fluoroalkyl methacrylate-based copolymers to attain superhydrophobic properties. *Applied Surface Science*, v. 419, p. 454-459, Oct. 2017.

BURKARTER, E. Desenvolvimento de superfícies superhidrofóbicas de politetrafluoretileno. Tese. Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2010.

BUSSCHER, H. J.; VAN PELT, A.W. J.; DE BOER, P.; DE JONG, H. P.; ARENDS, A. The effect of surface roughening of polymers on measured contact angles of liquids. *Colloids and Surfaces*, v. 9, n. 4, p. 319-331, May 1984.

CABRAL, A. M.; DUARTE, R. G.; MONTEMOR, M. F.; FERREIRA, M. G. S. A comparative study the corrosion resistance of AA2024-T3 substrates pre-treated with

different silane solutions composition of the films formed. *Progress in Organic Coatings*, v. 54, n. 4, p. 322-331, Dec. 2005.

CANSOY, C. E. The effect of drop size on contact angle measurements of superhydrophobic surfaces. *RSC Advances*, v. 4, n. 3, p. 1197-1203, Nov. 2014.

CARDOSO, J. G. R., CARVALHO, P. S. L., FONSECA, P. S. M., SILVA, M. M., ROCIO, M. A. R. A indústria do alumínio: estrutura e tendências. Biblioteca digital do BNDES (2011) 87-88.

CASSIE, A. B. D.; BAXTER, S. Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society*, v. 40, p. 546-551, June 1944.

CENGIZ, U.; CANSOY, C. E. Applicability of Cassie–Baxter equation for superhydrophobic fluoropolymer-silica composite films. *Applied Surface Science*, v. 335, p. 99–106, Apr. 2015.

CHANG, S. Y.; RING, T. A. Map of gel times for three phase region tetraethoxysilane, ethanol and water. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 147-148, p. 56-61, 1992.

CHEN, C.; YANG, S.; LIU, L.; XIE, H.; LIU, H.; ZHU, L.; XU, X. A green one-step fabrication of superhydrophobic metallic surfaces of aluminum and zinc. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 711, p. 506-513, July 2017.

CHOI, H. J.; SHIN, J. H., CHOO, S.; RYU, S. W.; KIM, Y. D.; HEON, H. Fabrication of superhydrophobic and oleophobic Al surfaces by chemical etching and surface fluorination. *Thin Solid Films*, v. 585, p. 76-80, June 2015.

CHU, Z.; SEEGER, S. Superamphiphobic surfaces. *Chemical Society Reviews*, Zurich, v. 43, n. 8, p. 2784-2798, Jan. 2014.

COSTA, A. M. S.; DENICHEVA, N. V.; CARIDADE, S. G.; DENCHEV, Z, Z.; MANO, J. F. Moldable superhydrophobic surfaces. *Advanced Materials. Interfaces*, Guimarães, v. 3, n. 16, p. 1600074-1600079, June 2016.

COSTA, E. Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb₂O₅-TiO₂. 1998. 83p. Dissertação. (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) da EESC, IQSC e IFSC, Universidade de São Paulo, São Carlos.1998.

CRAWFORD, R. J.; IVANOVA, E. P., Superhydrophobic surfaces, Elsevier ISBN: 978-0-12-801109-6. (2015).

CUNHA, A.G., FREIRE, C. S. R., SILVESTRE, A. J. D., NETO, C. P., GANDINI, A. Preparation and characterization of novel highly omniphobic cellulose fibers organic-inorganic hybrid materials. *Carbohydrate Polymers*, v. 80, n. 4, p. 1048-1056, May 2010.

ÇAKIR, O. Chemical etching of aluminium, *Journal of Materials Processing Technology*, v. 199, n. 1-3, p. 337-340, Apr. 2008.

DARMANIN, T.; GUITTARD, F. Superhydrophobic and superoleophobic properties in nature. *Mater Today*, v. 15, n. 5, p. 273-285, June 2015.

DE GENNES, P. G., BROCHARD-WYART, F. B., QUÉRÉ, D. Capillarity and wetting phenomena: drops, bubbles, pearls, waves. (Springer Science & Business Media, 2004).

DORRER, C.; RÜHE, J. Some thoughts on superhydrophobic wetting. *Soft Matter*, v. 5, n. 1, p. 51-61, Dec. 2009.

DUTA, L.; POPESCU, A. C.; ZGURA, I.; PREDA, N.; MIHAILESCU I. N. Wettability of nanostructured surfaces. *InTech*, v. 8, p. 207-252, Dec. 2015.

ESCOBAR, A. M.; LLORCA-ISERN, N. Superhydrophobic coating deposited directly on aluminum. *Applied Surface Science*, v. 305, p. 774-782, June 2014.

ESMAEILIRAD, A.; RUKOSUYEV, M. V.; JUN, M. B. G.; VEGGEL, F. C. J. M. A cost-effective method to create physically and thermally stable and storable superhydrophobic aluminum alloy surfaces. *Surface & Coatings Technology*, v. 285, p. 227-234, Jan. 2016.

FENG, X.; JIANG, L. Design and creation of superwetting/antiwetting surfaces. *Advanced Materials*, Beijing, v. 18, n. 23, p. 3063-3078, Dec. 2006.

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, Dec. 2002.

FENG, L.; ZHANG, H.; WANG, Z.; LIU, Y. Superhydrophobic aluminum alloy surface: fabrication, structure, and corrosion resistance. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 441, p. 319-325, Jan, 2013.

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 Feb. 2011.

FENG, L.; ZHANG, Y.; CAO, Y.; YE, X.; JIANG, L. The effect of surface microstructures and surface compositions on the wettabilities of flower petals. *Soft Matter*, v. 7, n. 6, p. 2977-2980, Feb. 2011.

FENG, L.; CHE, Y.; LIU, Y.; QIANG, X.; WANG, Y. Fabrication of superhydrophobic aluminum alloy surface with excellent corrosion resistance by a facile and environment-friendly method. *Applied Surface Science*, v. 283, p. 367-374, Oct. 2013.

FERREIRA, F. A. S. Desenvolvimento de materiais híbridos baseados em poliimida. Tese. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos 2014.

FIGUEIRA, R. B.; SILVA, C. J. R.; PEREIRA, E. V. Organic–inorganic hybrid sol–gel coatings for metal corrosion protection: a review of recent progress. *Journal of Coatings Technology and Research*, v. 12, n. 1, p. 1-35, Jan. 2015.

FOROOSHANI, H. M.; ALIOFKHAZRAEI, M.; ROUHAGHDAM, A. S. Superhydrophobic aluminum surfaces by mechanical/chemical combined method and its corrosion behavior. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 72, p. 220-235, Mar. 2017.

FOWKES, F. M. Attractive forces at interfaces. *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 56, n. 12, p. 40-52, Dec. 1964.

FRANK, M. A.; BOCCACCINI, A. R.; VIRTANEN, S. A facile and scalable method to produce superhydrophobic stainless steel surface. *Applied Surface Science*, v. 311, p. 753-757, Aug. 2014.

FU, X.; HE, X. Fabrication of super-hydrophobic surfaces on aluminium alloy substrates. *Applied Surface Science*, v. 255, n. 5, p. 1776-1781, Dec. 2008.

GIACOMELLO, A.; MELONI, S.; CHINAPPI, M.; CASCIOLA, C. M. Cassie–Baxter and Wenzel States on a nanostructured surface: phase diagram, metastabilities, and transition mechanism by atomistic free energy calculations. *Langmuir*, v. 28, n. 29, p. 10764-10772, June 2012.

GIRIFALCO, L. A.; GOOD, R. J. A theory for the estimation of surface and interfacial energies. I. derivation and application to interfacial tension. *Journal Physical Chemistry*, v. 61, n. 7, p. 904-909, July 1957.

GUO, F.; GUO, Z. Inspired smart materials with external stimuli responsive wettability: a Review. *RSC Adv.* v. 6, n. 43, p. 36623-36641, Mar. 2016.

GUO, F.; SU, X.; HOU, G.; LI, P. Bioinspired fabrication of stable and robust superhydrophobic steel surface with hierarchical flowerlike structure. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 401, p. 61-67, May 2012.

GURAV, A.B.; GUO, Q.; TAO, Y.; TAO, M.; WANG, Y.; WANG, D. Durable, robust and free-standing superhydrophobic poly (vinyl alcohol-co-ethylene) nanofiber membrane. *Materials Letters*, v. 182, p. 106-109, Nov. 2016.

HANS J.; ENSIKAT. H. J.; DITSCHKE-KURU, P.; NEINHUIS, C.; BARTHLOTT, W. Superhydrophobicity in perfection: the outstanding properties of the lotus leaf. *Beilstein J. Nanotechnol.*, v. 2, p. 152-161, Mar. 2011.

HENCH, L. L.; WEST, J. K. The Sol-gel process. *Chemical Reviews*, v. 90, n. 1, p. 33-72, Jan. 1990.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. Processo Sol-gel: Uma visão físico-química. *Química Nova*, v. 18, p. 171-180, 1995.

HOSSEINALIPOUR, S. M.; ERSHAD-LANGROUDI, A.; HAYAT, A. N.; NABIZADE-HAGHIGHI, A. M. Characterization of sol-gel coated 316L stainless steel for biomedical applications. *Progress in Organic Coatings*, v. 67, n. 4, p. 371–374, Apr. 2010.

HOQUE, E.; DEROSE, J.; KULIK, G.; HOFFMANN, P.; MATHIEW, H. J.; BHUSHAN, B. Alkylphosphonate modified aluminum oxide surfaces. *Journal Physical Chemistry B*, v. 110, n. 22, p. 10855-10861, May 2006.

HOUMARD, M.; NUNES, E. H. M.; VASCONCELOS, D. C. L.; BERTHOMÉ, G.; JOUD, J. C.; LANGLE, M.; VASCONCELOS, W. L. Correlation between sol-gel reactivity and wettability of silica films deposited on stainless steel. *Applied Surface Science*, v. 289, p218-223, Oct. 2014.

HOUMARD, M. Revêtements sol-gel $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ naturellement super-hydrophiles visant à développer des surfaces à nettoyabilité accrue. Mécanique. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2009a. França.

HOUMARD, M.; VASCONCELOS, D. C. L.; VASCONCELOS, W. L.; BERTHOMÉ, G.; JOUD, J. C.; LANGLE, M. Water and oil wettability of hybrid organic-inorganic titanate-silicate thin films deposited via a sol-gel route. *Surface Science*, v. 603, p. 2698-2707, Sept. 2009b.

HOZUMI, A.; USHIYAMA, K.; SUGIMURA, H.; TAKAI, O. Fluoroalkylsilane monolayers formed by chemical vapor surface modification on hydroxylated oxide surfaces. *Langmuir*, v. 15, p. 7600-7604, Aug. 1999.

HUANG, Y.; SARKAR, D. K.; CHEN, X. G. Superhydrophobic aluminum alloy surfaces prepared by chemical etching process and their corrosion resistance properties. *Applied Surface Science*, v. 356, p. 1012-1024, Nov. 2015.

JI, W. ; WANG, Z. ; MA, J. ; GONG, J. Hydrothermal synthesis of boehmite on alumina membranes for superhydrophobic surfaces. **Surface Engineering**, v. 32, n.2, p. 102-107. Feb. 2016.

JIANG, T.; GUO, Z. A facile fabrication for amphiphobic aluminum surface. *Chem. Lett.*, v. 44, p. 324-326, Mar. 2015.

JIANG, T.; GUO, Z.; LIU, W. Biomimetic superoleophobic surfaces: focusing on their fabrication and applications. *J. Mater. Chem. A*, v. 3, p. 1811-1827, Jan. 2015.

JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. *Quim. Nova*, v. 28, n. 2, p. 281-288, Mar./Apr. 2005.

KESKITALO, T.; TANSKANEN, J.; KUOKKANEN, T. Analysis of key patents of the regeneration of acidic cupric chloride etchant waste and tin stripping waste. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 49, n. 3, p. 217-243, Jan. 2007.

KHOJASTEHEH, D.; KAZEROONI, M.; SALARIAN, S.; KAMALI, R. Droplet impact on superhydrophobic surfaces: A review of recent developments. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 42, p. 1-14, Oct. 2016.

KICKELBICK, G. Introduction to Hybrid Materials. Wiley Online Library (2007) 1-48.

LA, D. D.; NGUYEN, T. A.; LEE, S.; KIM, J. W.; KIM, Y. S. A stable superhydrophobic and superoleophilic Cu mesh based on copper hydroxide nanoneedle arrays. *Applied Surface Science*, v. 257, n. 13, p. 5705-5710, Jan. 2011.

LAFUMA, A.; QUÉRÉ, D. Superhydrophobic states. *Nature Materials*, v. 2, p. 457-460, July 2003.

LAI, D.; KONG, D.; CHE, C. Synthesis and corrosion behavior of ZnO/SiO₂ nanorod-sub microtube superhydrophobic coating on zinc substrate. *Surface & Coatings Technology*, v. 315, p. 509-518, Apr. 2017.

LAI, Y. K.; LIN, C. J.; HUANG, J.; YU, J.; ZHUANG, H.; FANG, L.; SUN, L.; NGUYEN, T. Markedly controllable adhesion of superhydrophobic spongelike nanostructure TiO₂ films. *Langmuir*, v. 24, n. 8, p. 3867-3873, Mar. 2008.

LAKSHMI, R. V.; BERA, P.; ANANDAN, C.; BASU, B. J. Effect of the size of silica nanoparticles on wettability and surface chemistry of sol-gel superhydrophobic and oleophobic nanocomposite coatings. *Applied Surface Science*, v. 320, p. 780-786, Nov. 2014.

LATTHE, S. S.; TERASHIMA, C.; NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. Superhydrophobic surfaces developed by mimicking hierarchical surface morphology of lotus leaf. *Molecules*, v. 19, n. 4, p. 4256-4283, Apr. 2014.

LATTHE, S. S.; IMAI, H.; GANESAN, V.; RAO, A. V. Superhydrophobic silica films by sol-gel co-precursor method. *Applied Surface Science*, v. 256, n. 1, p. 217-222, Oct. 2009.

LEE, S. E.; KIM, H. J.; LEE, S. H.; CHOI, D. G. Superamphiphobic surface by nanotransfer molding and isotropic etching. *Langmuir*, v. 29, n. 25, p. 8070-8075, May 2013.

LI, X. M.; REINHOUDT, D.; CREGO-CALAMA, M. What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces. *Chemical Society Reviews*, v. 36, n. 8, p. 1350-1368, Jan. 2007.

LI, Y.; LI, L.; SUN, J. Bioinspired self-healing superhydrophobic coatings. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 40, n. 35, p. 6129-6133, July 2010.

LI, W.; RUAN, M.; WANG, B.; DENG, B.; MA, F.; YU, Z. Fabrication and Anti-Icing Behavior of Superhydrophobic Surfaces on Aluminum Alloy Substrates. *Langmuir*, v. 20, n. 27, p. 8482-8491, May 2013.

LI, X.; ZHANG, Q.; GUO, Z.; SHI, T.; YU, J.; TANG, M.; HUANG, X. Fabrication of superhydrophobic surface with improved corrosion inhibition on 6061 aluminum alloy substrate. *Applied Surface Science*, v. 342, p. 76-83, July 2015.

LIU, Y.; BAI, Y.; JIN, J.; TIAN, L.; HAN, Z.; REN, L. Facile fabrication of biomimetic superhydrophobic surface with anti-frosting on stainless steel substrate. *Applied Surface Science*, v. 355, p. 1238-1244, Nov. 2015.

LIU, Y.; ZHANG, K.; YAO, W.; LIUC, J.; HAN, Z.; REN, L. Bioinspired structured superhydrophobic and superoleophilic stainless steel mesh for efficient oil-water separation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 500, p. 54-63, July 2016.

MACKENZIE, J. D.; BESCHER, E. P. Structures, Properties and Potential Applications of Ormosils. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 13, n. 1-3, p. 371-377, Jan. 1998.

MAHLTIG, B.; BOTTCHEER, H. Modified silica sol coatings for water-repellent textiles. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 27, n. 1, p. 43-52, May 2003.

MARMUR, A. Solid-surface characterization by wetting. *Annual Review Materials Research*, v. 39, p. 473-489, Aug. 2009.

MARSH, J.; MINEL, L.; M. G. BARTHES-LABROUSSE, M. G.; GORSE, D. Interaction of epoxy model molecules with aluminium, anodised titanium and copper surfaces: an XPS study. *Applied Surface Science*, v. 133, n. 4, p. 270-286, Aug. 1998.

MENG, H.; WANG, S.; XI, J.; TANG, Z.; JIANG, L. Facile means of preparing superamphiphobic surfaces on common engineering metal. *Journal Physical Chemistry C*, v. 112, n. 30, p. 11454-11458, July 2008.

MICHALAK, D. J.; RIVILLON, S.; CHABAL, Y. J.; ESTÈVE, A.; LEWIS, N. S. Infrared spectroscopic investigation of the reaction of hydrogen-terminated, (111)-oriented, silicon surfaces with liquid methanol. *J. Phys. Chem. B*, v. 110, p. 20426-20434, 2006.

MOTLAGH, V. N.; SARGOLZAEI, J.; SHAHTAHMASSEBI, N. Super-liquid-repellent coating on the carbon steel surface. *Surface and Coatings Technology*, v. 235, p.241-249, Nov. 2013.

MOTLAGH, N. V.; BIRJANDI, F. C.; SARGOLZAEI, J. Super-non-wettable surfaces: A review. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 448, p. 93-106, Apr. 2014.

MOULDER, J. F.; STICKLE, W. F.; SOBOL, P. E.; BOMBEN, K. D. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division 6509 Flying Cloud Drive Eden Prairie, MinnCSOla 55344 United States of America.

NAKAYAMA, K.; TSUJI, E.; AOKI, Y.; HABAZAKI, H. Fabrication of superoleophobic hierarchical surfaces for low-surface-tension liquids. *Royal Society of Chemistry*, v. 4, p. 30927-30933, July 2014.

NARDELI, J.V. Estudo eletroquímico de revestimentos ambientalmente amigáveis aplicados para proteção da liga de alumínio. Dissertação de Mestrado. UNESP – UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA CAMPUS DE ARARAQUARA. Araraquara, 2014.

NASCIMENTO, G. L. T. Caracterização de ORMOSILs na forma de monólitos e filmes finos preparados pelo processo sol-gel para aplicações ópticas. Tese. Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais.p.142-150. Belo Horizonte,2007.

NISHINO, T.; MEGURO, M.; NAKAMAE, K.; MATSUSHITA, M.; UEDA, Y. The lowest surface free energy based on $-CF_3$ alignment. *Langmuir*, v. 15, n. 13, p. 4321-4323, May 1999.

NOSONOVSKY, M.; BHUSHAN, B. Multiscale friction mechanisms and hierarchical surfaces in nano- and bio-tribology. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, v. 58, p. 162-193, Nov. 2007.

NOSONOVSKY, M.; BHUSHAN, B. Superhydrophobic surfaces and emerging applications: Non-adhesion, energy, green engineering. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v. 14, n. 4, p. 270-280, Aug. 2009.

OTOMAR, H. P. Estudo comparativo da estampabilidade da liga de alumínio AA1050 partindo de placas obtidas por vazamento direto e bobinas obtidas por vazamento contínuo, 151 p. Dissertação de mestrado. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

OU, J.; WAN, B.; WANG, F.; XUE, M.; WUC, H.; LIAB, W. Superhydrophobic fibers from cigarette filters for oil spill cleanup. *RSC Advances*, v. 6, p. 44469-44474, Apr. 2016.

OWENS, D. K.; WENDT, R. C. Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 13, n. 8, p. 1741-1747, Aug. 1969.

PAN, X.; WU, J.; GE, Y.; XIAO, K.; LUO, H.;GAO, S.; LI, X. Preparation and characterization of anticorrosion Ormosil sol-gel coatings for aluminum alloy. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 72, n. 1, p. 8-20, Oct. 2014.

PENG, S.; DENG, W. A simple method to prepare superamphiphobic aluminum surface with excellent stability. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 481, p. 143-150, Sept. 2015.

PENG, S.; YANG, X.; TIAN, D.; DENG, W. Chemically stable and mechanically durable superamphiphobic aluminum surface with a micro/nanoscale binary structure. *ACS Applied Materials Interfaces*, v. 6, n. 17, p. 15188-15197, Aug. 2014.

PORTELLA, J. A. Características estruturais de géis de sílica preparados a partir da sonohidrólise do tetraetilortossilicato com adições de álcool polivinílico. Dissertação (Mestrado). Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Campus de Rio Claro 2008.

PRIMEAU, N.; VAUTEY, C.; LANGLET, M. The effect of thermal annealing on aerosol-gel deposited SiO₂ films: a FTIR deconvolution study. *Thin Solid Films*, v. 310, n. 1-2, p. 47-56, Nov. 1997.

QUÉRÉ, D. Wetting and Roughness. *Annual Review Materials Research*, v. 38, p. 71-99. Aug. 2008.

QIAN, B.; SHEN, Z. Fabrication of superhydrophobic surfaces by dislocation-selective chemical etching on aluminium, copper, and zinc substrates. *Langmuir*, v. 21, n. 20, p. 9007-9079, Aug. 2005.

QU, M.; ZHANG, B.; SONG, S.; CHEN, L.; ZHANG, J.; CAO, X. Fabrication of superhydrophobic surfaces on engineering materials by a solution-immersion process. *Advanced Functional Materials*, v. 17, n. 4, p. 593-596, Jan, 2007.

QU, J.; GUO, X.; WANG, H.; HUANG, J. Corrosion behavior of pure aluminum in FeCl₃ solution. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 16, n. 6, p. 1460-1466, Dec. 2006.

RAIMONDO, M.; BLOSI, M.; CALDARELLI, A.; GUARINI, G.; VERONESI, F. Wetting behavior and remarkable durability of amphiphobic aluminum alloys surfaces in a wide range of environmental conditions. *Chemical Engineering Journal*, v. 258, p. 101-109, Dec. 2014.

RAHAMAN, M. N. Ceramic Processing. 1.ed. Boca Raton: CRC Press. 2007. p. 242–244.

RAO, P. N.; KUNZRU, D. Fabrication of microchannels on stainless steel by wet chemical etching. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, v. 17, n. 12, p. N99-N106, Oct. 2007.

RASSY, H. E.; PIERRE, A. C. NMR and IR spectroscopy of silica aerogels with different hydrophobic characteristics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 351, p. 3779-3804, Aug. 2011.

RAUT, H. K.; GANESH, V. A.; NAIRB, A. S.; RAMAKRISHNA, S. Anti-reflective coatings: A critical, in-depth review. *Energy & Environmental Science*, v. 4, n. 10, p. 1603-1610, 2005.

RANGEL, T. C. Modificação superficial do cobre e alumínio metálicos para superrepelência a líquidos. Dissertação. Universidade Federal do Rio Grande Do Sul, São Carlos 2014.

RENCK, T. S. Estudo das propriedades mecânicas de juntas soldadas em alta velocidade pelo processo de fricção e mistura mecânica. Dissertação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2005.

ROACH, P.; SHIRTCLIFFE, N. J.; NEWTON, M. I. Progress in superhydrophobic surface development. *Soft Matter*, v. 4, p. 224-240, Oct. 2008.

RUAN, M.; LI, W.; WANG, B.; DENG, B.; MA, F.; YU, Z. Preparation and anti-icing behavior of superhydrophobic surfaces on aluminum alloy substrates. *Langmuir*, v. 29, n. 27, p. 8482-8491, May 2013.

RUAN, M.; LI, W.; WANG, B.; LUO, Q.; MA, F.; YU, Z. Optimal conditions for the preparation of superhydrophobic surfaces on al substrates using a simple etching approach, *Applied Surface Science*, n. 258, p. 7031-7035, 2012.

RUIZ-CABELLO, F. J. M.; IBÁÑEZ- IBÁÑEZ, P. F.; GÓMES-LOPERA, J. F.; MARTÍNEZ-AROZA, J.; CABRERIZO-VÍLCHEZ, M.; RODRÍGUES-VALVERDE, M. A. Testing the performance of superhydrophobic aluminum surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* v. 508, p. 129-136, Dec. 2017.

RODRIGUES, S. P.; ALVES, C. F. A.; CAVALEIRO, A.; CARVALHO, S. Water and oil wettability of anodized 6016 aluminum alloy surface. *Applied Surface Science*, v. 422, p. 430-442, Nov. 2017.

SACILOTTO, D. G. Obtenção e caracterização de revestimento hidrofóbico utilizando viniltriétoxissilano (VTES) como precursor em solução sol-gel sobre aço inoxidável AISI 204 por dip-coating. Dissertação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2015

SAIFALDEEN Z. S.; KHEDIR R.; KHEDIR, K. R.; CANSIZOGLU, M. F.; DEMIRKAN, T.; KARABACAK, T. Superamphiphobic aluminum alloy surfaces with micro and nanoscale hierarchical roughness produced by a simple and environmentally friendly technique. *Journal of Materials Science*, v. 49, n. 4, p. 1839-1853, Feb. 2014.

SALEEMA, N.; SARKAR, D. K.; GALLANT, D.; PAYNTER, R. W.; CHEN, X. G. Chemical nature of superhydrophobic aluminum alloy surfaces produced via a one-step process using fluoroalkyl-silane in a base medium. *ACS Applied Materials Interfaces*, v. 3, n. 12, p. 4775-4781, Nov. 2011.

SARKAR, D.K., M. FARZANEH, M.; PAYNTER, R.W. Superhydrophobic properties of ultrathin rf-sputtered Teflon films coated etched aluminum surfaces. *Materials Letters*, v. 62, n. 8-9, p. 1226-1229, Mar. 2008.

SCHMIDT, H. New type of non-crystalline solids between inorganic and organic materials. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 73, n. 1-3, p. 681-691, Aug. 1985.

SCHOTTNER, G. Hybrid sol-gel derived polymers: applications of multifunctional materials. *Chemistry of Materials*, v. 13, n. 10, p. 3422-3435, Oct. 2001.

- SCRIVEN, L. E. Physics and applications of dip coating and spin coating. *Materials Research Society*, v. 121, p. 717-728, 1988.
- SHIBUICHI, S.; ONDA, T.; SATOH, N.; TSUJII, K. Super water-repellent surfaces resulting from fractal structure. *Journal Physical Chemistry*, v. 100, n. 50, p. 19512-19517, Dec. 1996.
- SIMPSON, J. T.; HUNTER, S. R.; AYTUG, T. Superhydrophobic materials and coatings: a review. *Reports on Progress in Physics*, v. 78, July 2015.
- SINAPI, F.; ISSAKOVA, T.; DELHALLE, J.; MEKHALIF, Z. Study of (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane reactivity on zinc: Comparison with organothiols and organosilane thin films. *Thin Solid Films*, v. 515, n. 17, p. 6833-6843, June 2007.
- SONG, J. L.; XU, W. J.; LIU, X.; LU, Y.; SUN, J. Electrochemical machining of superhydrophobic Al surfaces and effect of processing parameters on wettability. *Applied Physics A*, v. 108, n. 3, p. 559-568, Sept. 2012.
- TSUJII, K.; YAMAMOTO, K. T.; ONDA, T.; SHIBUICHI, S. Super water- and oil-repellent surfaces resulting from fractal structure. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 208, n. 1, p. 287-294, Dec. 1998.
- TOSHEV, B. V., PLATIKANOV, D. Wetting: Gibbs' superficial tension revisited. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 291, n. 1-3, p. 177-180, Dec. 2006.
- TUTEJA, A.; CHOI, W.; MA, M.; MABRY, J. M.; MAZZELLA, S. A.; RUTLEDGE, G. C.; MCKINLEY, G. H.; COHEN, R. E. Designing Superoleophobic Surfaces. *Science*, v. 318, p. 1618-1622, Dec. 2007.
- VANITHAKUMARI, S. C., GEORGE, R. P., MUDALI, U. K. Influence of silanes on the wettability of anodized titanium. *Applied Surface Science*, v. 292, p. 650-657, Feb. 2014.
- VARSHNEY, P.; MOHAPATRA, S. S.; KUMAR, K. Superhydrophobic coatings for aluminium surfaces synthesized by chemical etching process. *International Journal of Smart and Nano Materials*, v. 7, n. 4, p. 248-264, Dec. 2016.
- VASCONCELOS, W. L.; HENCH, L. L. Structural evolution during sintering of optical sol-gel silica. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 121, n. 1-3, p. 132-135, May 1990.
- VASCONCELOS, D. C. L.; NUNES, E. H. M.; SABIONI, A. C. S.; VASCONCELOS, P. M. P.; VASCONCELOS, W. L. Optical characterization of 316L stainless steel coated with sol-gel titânia. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 358, n. 22, p. 3042-3047, Nov. 2012.
- VERPLANK, N.; COFFINIER, Y.; THOMY, V.; BOUKHERROUB, R. Wettability switching techniques on superhydrophobic surfaces. *Nanoscale Research Letters*, v. 2, n. 12, p. 577-596. Dec. 2007.

YANG, J.; ZHANG, Z.; XU, X.; MEN, X.; ZHU, X.; ZHOU, X. Superhydrophilic-superoleophobic coatings. *Journal of Materials Chemistry*, v. 22, n. 7, p. 2834-2837, Jan. 2012.

YANG, J.; ZHANG, Z.; XU, X.; MEN, X.; ZHU, X.; ZHOU, X. Superoleophobic textured aluminum surfaces. *New Journal of Chemistry*, v. 35, n. 11, p. 2422-2426, July 2011.

YIN, Y.; LIU, T.; CHEN, S.; LIU, T.; CHENG, S. Structure stability and corrosion inhibition of super-hydrophobic film on aluminum in seawater. *Applied Surface Science*, v. 255, n. 5, part 2, p. 2978-2984, Dec. 2008.

YIN, L.; ZHANG, H.; LI, Y.; WANG, Y.; ZHANG, R.; CHEN, W.; LIU, X. Fabrication of biomimetic superhydrophobic steel surface under an oxygen rich environment. *Applied Surface Science*, v. 380, p. 40-46, Sep. 2016.

YOUNG, T. An Essay on the cohesion of fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, v. 95, p. 65-87, Dec. 1805.

YUAN, Z.; WANG, X.; BIN, J.; PENG, C.; XING, S.; WANG, M. A novel fabrication of a superhydrophobic surface with highly similar hierarchical structure of the lotus leaf on a copper sheet. *Applied Surface Science*, v. 15, part B, p. 205-210, Nov. 2013.

WANG, D.; ZHANG, L.; LEE, W.; KNEZ, M.; LIU, L. Novel three-dimensional nanoporous alumina as a template for hierarchical TiO₂ nanotube arrays. *Small*, v. 9, n. 7, p. 1025-1029, Dec. 2013.

WANG, Z.; ELIMELECH, M.; LIN, S. Environmental applications of interfacial materials with special wettability. *Environmental Science Technology*, v. 50, n. 5, p. 2132-2150, Feb. 2016.

WANKHEDE, R. G.; SHANTARAM; THANAWALA, K.; KHANNA, A.; BIRBILLIS, N. Development of hydrophobic non-fluorine sol-gel coatings on aluminum using long chain alkyl silane precursor. *Journal of Materials Science and Engineering A*, v. 3, n. 4, p. 224-231, Apr. 2013.

WANKHEDE, R. G. Development of Hydrophobic Inorganic-Organic hybrid Sol-gel Coatings on Aluminium using Nano-Particles. Enviado em cumprimento parcial dos requisitos para o grau de Doutor em Filosofia do Instituto Indiano de Tecnologia, Bombay, Índia e Monash University, Austrália

WEN, J.; WILKES, G. L. Organic/Inorganic hybrid network materials by the sol-gel approach. *Chemistry of Materials*, v. 8, n. 8, p. 1667-1681, Aug. 1996.

WEI, H.; COLLINSON, M. M. Functional group effects on the ion-exchange properties of organically modified silicates. *Analytica Chimica Acta*, v. 397, n. 1, p. 113-121, Oct. 1999.

WEN, Q.; GUO, Z. Recent Advances in the fabrication of superhydrophobic surfaces. *Chemistry Letters*, v. 45, n. 10, p. 1134-1149, Oct. 2016.

WENZEL, R. N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial & Engineering Chemistry*, n. 28, n. 8, p. 988-994, Aug. 1936.

WU, R.; LIANG, S.; PAN, A.; YUAN, Z.; TANG, Y.; XIAOPING TAN, X.; GUAN, D.; YA, Y. Fabrication of nano-structured super-hydrophobic film on aluminum by controllable immersing method. *Applied Surface Science*, v. 258, n. 16, p. 5933-5937, June 2012.

WU, R.; CHAO, G.; JIANG H.; HU, Y., PAN, A. The superhydrophobic aluminum surface prepared by different methods. *Materials Letters*, v. 142, p. 176-179, Mar. 2015.

WU, Y.; ZHAO, W.; WANG, W.; SUIA, W. Fabricating binary anti-corrosion structures containing superhydrophobic surface and sturdy barrier layer for Al alloys. *RSC Adv.*, v. 6, n. 6, p. 5100-5110, Jan. 2016.

ZENG, C. Superhydrophobic coating and directional water transport fabrics. Submitted in fulfilment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy. Deakin University. April, 2016

ŽERJAV, G.; MILOŠEV, I. Carboxylic acids as corrosion inhibitors for Cu, Zn and brasses in simulated urban rain. *International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE*, n. 9, v. 5, p. 2696-2715, May 2014.

ZHANG, B; ZHAO, X.; LI, Y.; HOU, B. Fabrication of durable anticorrosion superhydrophobic surfaces on aluminum substrates via a facile one-step electrodeposition approach. *RSC Adv.*, v. 6, n. 42, p. 35455-35465, Mar. 2016.

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, p. 11-29, Jan. 2016.

ZHANG, F.; CHENA, S.; DONG, L.; LEI, Y.; LIUA, T.; YINB, Y. Preparation of superhydrophobic films on titanium as effective corrosion barriers. *Applied Surface Science*, v. 257, n. 7, p. 2587-2591, Jan. 2011.

ZHANG, P.; LV, F. Y. A review of the recent advances in superhydrophobic surfaces and the emerging energy-related applications. *Energy*, v. 82, p. 1068-1087, Mar. 2015.

ZHANG, X.; SHI, F.; NIU, J.; JIANG, Y.; WANG, Z. Superhydrophobic surfaces: from structural control to functional application. *Journal of Materials Chemistry*, v. 18, n. 6, p. 621-633, 2008.

ZHAO, X.; YU, B.; ZHANG, J. Transparent and durable superhydrophobic coatings for anti-bioadhesion. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 501, p. 222-230, Sept. 2017.

ZUO, J., KEIL, P., VALTINER, M., THISSEN, P., GRUNDMEIER, G. Deposition of Ag nanoparticles on fluoroalkylsilane self-assembled monolayers with varying chain length. *Surface Science*, v. 606, n. 24, p. 3750-3759. Dec. 2008.