

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS**

**Centro de Desenvolvimento Tecnológico**

**Curso de Engenharia de Materiais**



**Trabalho de Conclusão de Curso**

**Estudo de molhabilidade em substratos de aço com topografia graduada**

**Jonas Theodoro do Marco**

**Pelotas, 2018**

**Jonas Theodoro do Marco**

**Estudo de molhabilidade em substratos de aço com topografia graduada**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado à Faculdade de Engenharia  
de Materiais da Universidade Federal de  
Pelotas, como requisito parcial à obtenção  
do título de Bacharel em Engenharia de  
Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Sergio da Silva Cava

Co-orientador: Prof. Dr. Pedro Lovato Gomes Jardim

Pelotas, 2018.

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas  
Catalogação na Publicação

M321e Marco, Jonas Theodoro do  
Estudo demolhabilidade em substratos de açô com  
topografia graduada / Jonas Theodoro do Marco ; Sergio da Silva  
Cava, orientador ; Pedro Lovato Gomes Jardim,  
coorientador. — Pelotas, 2018.

51 f. : il.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em  
Engenharia de Materiais) — Centro de Desenvolvimento  
Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2018.

1. Super-hidrofobicidade. 2. Rugosidade. 3.  
Molhabilidade. 4. Funcionalização superficial. 5. Aço. I. Cava,  
Sergio da Silva, orient. II. Jardim, Pedro Lovato Gomes,  
coorient. III. Título.

CDD : 620.11063

**Jonas Theodoro do Marco**

**Estudo de molhabilidade em substratos de aço com topografia graduada**

Defesa do Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 14/03/2018

Banca examinadora:

---

Prof. Dr. Sergio da Silva Cava (Orientador)  
Doutor em Química pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR)

---

Prof. Dr. Pedro Lovato Gomes Jardim (Co-orientador)  
Doutor em Física pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

---

Profa. Dra. Cristiane Wienke Raubach Ratmann  
Doutora em Química pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR)

## **Agradecimentos**

Ana Paula Vieira	Marcelo Eduardo Pereira
Ana e Bárbara Terres	Mariana Ferguson Theodoro e família
André do Marco Rotundo	Mario Aguiar do Marco
Bernadete Ferguson	Mario Lúcio Moreira
CNPq	Marlon da Silva Hartwig
CEME – Sul/FURG	Mateus Urso Cortez
Carmem Ferguson Theodoro	Mose Ferguson Kirst
Carlos Eduardo Theodoro	Murilo Henrique Marinho
Carolina Schmechel Schiavon	Natália Maria Ornellas
Cristiane Wienke Raubach Ratmann	Nicolau Moreira do Marco
Cristiane Gomes Salati do Marco	Nicolau Moreira do Marco Jr
Daisy Perigo Theodoro	Nicolau Moreira do Marco Neto
Danilo Perigo	Orazil Theodoro
Daniel Hideki Saito	Paulo e Sandra
Daniele Caranifi Rubin	Pedro Henrique Santaliestra e Silva
Fábio e Edu	Pedro Lovato Gomes Jardim
Felipe Hartung do Marco	Rachel Prates Mundin
Fernando Augusto de Moraes	Rafaela Hernandes Jordão
Funcionários e técnicos da UFPel	Raquel Aguiar do Marco
Giulia Mulé Georg	REP e família
Guilherme Duarte de Barros	Ricardo Angst Debiasi
Grupo de Pesquisa CCAF	Robson Andreaza
Illiane Muller Otto	Rodrigo Barbosa Cardoso
João Marcel Sanseverino Silva	Rodrigo Ponce
João Theodoro do Marco	Sci-Hub
Joaquim Neto	Sergio da Silva Cava
Laura e Emiliano	Taini Medeiros Holz
Laurinda Mota Aguiar	UFRGS
Lívia Ferguson Theodoro e família	Valéria Hartung
Lucas do Marco Rotundo	Viviane Hartung do Marco
Lylianne Theodoro	

## Resumo

DO MARCO, Jonas Theodoro. **Estudo de molhabilidade em substratos de aço com topografia graduada.** 2018. 52p. Trabalho de Conclusão de Curso – Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas – RS.

O estudo de superfícies super-hidrofóbicas, caracterizadas por apresentar alta repelência à água, é alvo de grande atenção na atualidade, devido às características autolimpante e protetiva que oferecem, além de reduzir o arrasto hidrodinâmico. A aplicação destas superfícies encontra-se nas mais diversas áreas do desenvolvimento tecnológico como nas indústrias automobilística, têxtil, naval, aeroespacial e de energias renováveis, despertando interesse também em áreas como a da saúde, medicina, biotecnologia, de tecnologia esportiva, entre outras. Com a recente evolução da ciência, e em especial da nanotecnologia, foram desenvolvidas técnicas que permitem melhor compreender os fenômenos que envolvem a molhabilidade de superfícies sólidas. A molhabilidade é determinada tanto pela energia superficial do material, uma característica química, quanto pela rugosidade na superfície, uma característica física. No presente trabalho, a partir da combinação de duas técnicas utilizadas em modificação superficial, buscou-se obter, em ambiente controlado, superfícies que apresentem alta repelência à água através de um método econômico e reproduzível. Visando a super-hidrofobicidade em metais, substratos de aço foram desbastados quimicamente por soluções com variadas concentrações de  $\text{HNO}_3$  durante intervalos de tempo graduados e, em seguida, foram recobertos por um filme fino depositado através de imersão em solução de ácido esteárico, empregado como agente funcionalizante. Com o intuito de verificar a eficácia do processo, o ângulo de contato de uma gota d'água depositada sobre a superfície das amostras foi aferido por meio do ensaio da Gota Séssil e uma análise quantitativa da topografia foi realizada no ensaio por Interferometria de Luz Branca. A partir da Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras foi possível visualizar mais claramente os efeitos do tratamento superficial. Obtiveram-se substratos que apresentam alto potencial super-hidrofóbico, com ângulos de contato em relação a uma gota d'água depositada sobre sua superfície com valores acima de  $150^\circ$ . Os dados quantitativos permitiram observar que o aumento gradual da área superficial real das amostras ao decorrer do tempo de desbastamento, até  $1,977 \text{ mm}^2$  no melhor dos casos, acompanha o crescimento dos ângulos de contato, com valor máximo de  $159^\circ \pm 3$ , tornando evidente a influência da rugosidade no comportamento hidrofóbico.

**Palavras-chave:** super-hidrofobicidade; rugosidade; desbastamento químico; funcionalização superficial; ângulo de contato; molhabilidade; aço.

## Abstract

DO MARCO, Jonas Theodoro. **Wettability study on steel substrates with graduated topography.** 2018. 52p. Final Graduation Paper – Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas – RS.

The study of superhydrophobic surfaces, characterized by its high water repellency, has received great attention nowadays due to its self-cleaning and protective surface properties, in addition to reducing the hydrodynamic drag. Application for these surfaces are found in diverse areas of technological development, as in the automotive, textile, naval, aerospace and renewable energy industries, rousing interest also in areas such as health, medicine, biotechnology, sports technology and others. With the recent science evolution, in particular of nanotechnology, techniques have been developed to better understand the wettability of solid surfaces phenomena. Wettability is determined both by material surface energy, a chemical character, and by surface roughness, a physical character. In the present work, combining two techniques for surface modification, it was sought to obtain, in a controlled environment, surfaces that exhibit high water repellency through an economical and reproducible method. Aiming a superhydrophobic surface on metals, steel substrates were chemically etched by solutions with distinct concentrations of nitric acid ( $\text{HNO}_3$ ) for tailored time periods and then covered by a thin film deposited by immersion in stearic acid solution. In order to verify the efficiency of the process, the contact angle of a water droplet placed on each sample surface was measured by Sessile Drop method and a quantitative analysis of topography was carried out by White Light Interferometry. From the Scanning Electron Microscopy of the samples, it was possible to clearly visualize the effects of surface treatment. Substrates that showed high superhydrophobic potential were obtained, with contact angle values of a water droplet on their surface above  $150^\circ$ . The quantitative data allowed observing a graduated increase in the real surface area of the samples with time evolution that accompanies the growth of the contact angles making evident the high roughness influence on the hydrophobic behavior.

**Key-words:** superhydrophobicity; roughness; chemical etching; surface functionalization; wettability; contact angle; steel.

## Lista de Figuras

Figura 1	Representação de uma derivação simples da equação de Young em termos de tensão de força para uma gota sobre superfície sólida hidrofílica (a) e para uma gota sobre superfície sólida hidrofóbica (b). Fonte: BANERJEE, 2008.....	18
Figura 2	Modelos de Wenzel representados por: a) BANERJEE, 2008; b) NOVONOVSKY, BUSHAN, 2008.....	19
Figura 3	Modelos de Cassie-Baxter representados por: a)BANERJEE, 2008; b) NOVOSOVSKY, BUSHAN, 2008.....	20
Figura 4	Representação de uma gota sobre um prato inclinado mostrando o ângulo de recesso ( $\theta_{rec}$ ) e o ângulo de avanço ( $\theta_{adv}$ ). Fonte: NOVOSOVSKY, BUSHAN, 2008.....	21
Figura 5	Superfícies hidrofílica (a), hidrofóbica (b) e super-hidrofóbica (c), onde $\theta$ corresponde ao ângulo de contato estático. Fonte: Flores-Vivian <i>et al.</i> , 2013.....	21
Figura 6	Esquema representativo da deposição do ácido esteárico em substrato metálico. Fonte: Acervo pessoal.....	23
Figura 7	Esquema de funcionamento do interferômetro óptico proposto por Michelson, 1980. Fonte: <a href="http://www.alfaconnection.pro.br/fisica/ondas/interferencia-difracao-e-polarizacao/interferencia/">http://www.alfaconnection.pro.br/fisica/ondas/interferencia-difracao-e-polarizacao/interferencia/</a> , Acesso: 27/02/2018.....	25
Figura 8	Desenho esquemático dos componentes do MEV. Fonte: DEDAVID <i>et al</i> , 2007.....	26
Figura 9	Fluxograma da sequência de etapas. Fonte: Acervo pessoal.....	28
Figura 10	Representação das alterações superficiais esperadas ao longo do processo. a) Superfície original, ainda com o recobrimento protetivo oriundo do método de fabricação; b) Superfície após o pré-tratamento; c) Superfície desbastada quimicamente por solução de HNO <sub>3</sub> ; d) Superfície funcionalizada recoberta com um filme fino de ácido esteárico. Fonte: Acervo pessoal.....	28

- Figura 11 Fotografia do aparelho Dip-coater utilizado para deposição do filme fino de ácido esteárico. O equipamento foi projetado e construído por membros do grupo de pesquisa CCAF - UFPel, constituído de: a) interface de comando; b) acionador manual; c) motor de passo; d) sensor de movimento; e) braço móvel com suporte para amostra; f) suporte para o recipiente da solução. Fonte: Acervo pessoal.....31
- Figura 12 Micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura com magnificação de 2500X das amostras: pré-tratada; desbastadas quimicamente em solução de HNO<sub>3</sub> com concentração de 2% por 2 e 128 minutos; e desbastadas em solução de HNO<sub>3</sub> com concentração de 4% por 2, 64 e 128 minutos.....34
- Figura 13 Micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura com magnificação de 2500X comparando, numa mesma amostra, regiões sem e com deposição de ácido esteárico para diferentes tempos e concentrações.....35
- Figura 14 Micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura em magnificações crescentes para duas amostras desbastadas quimicamente durante o mesmo período de 128 minutos sob diferentes concentrações de solução de HNO<sub>3</sub>. 500x: (a) e (e); 2500x: (b) e (f); 15000x: (c) e (g); 40000x: (d) e (h).....36
- Figura 15 Perfil topográfico das amostras em sequência crescente de tempo para as concentrações de solução de HNO<sub>3</sub> de 2% e 4%, gerado através da análise por Interferometria de Luz Branca. Acompanha cada imagem do perfil topográfico a rugosidade equivalente calculada pelo equipamento, sendo que o maior valor está em destaque.....38
- Figura 16 Gráfico de Rugosidade versus Tempo gerado a partir dos dados obtidos na análise por Interferometria de Luz Branca para as soluções de HNO<sub>3</sub> com concentrações de 2% e 4%.....40

Figura 17	Gráfico de Parâmetro de Rugosidade de Wenzel versus Tempo gerado a partir dos dados obtidos na análise por Interferometria de Luz Branca para as soluções de HNO <sub>3</sub> com concentrações de 2% e 4%.....	41
Figura 18	Fotografias de gotas d'água sobre as superfícies desbastadas quimicamente com soluções de HNO <sub>3</sub> em concentrações de 2% e 4%, durante diferentes intervalos de tempo.....	42
Figura 19	Gráfico de Ângulo de Contato versus Tempo gerado a partir dos dados obtidos no ensaio da Gota Sessil para as soluções de HNO <sub>3</sub> com concentrações de 2% e 4%. A linha azul representa o critério a partir do qual uma superfície é considerada super-hidrofóbica.....	43
Figura 20	Gráfico de Ângulo de Contato versus Parâmetro de Rugosidade de Wenzel gerado a partir do cruzamento dos dados obtidos no ensaio da Gota Sessil e na análise por Interferometria de Luz Branca para as soluções de HNO <sub>3</sub> com concentrações de 2% e 4%.....	44

## Lista de Tabelas

Tabela 1	Relação dos reagentes utilizados no processo.....	30
Tabela 2	Valores referentes à Rugosidade, Área Superficial, Parâmetro de Rugosidade de Wenzel, Ângulo de Contato das amostras tratadas com soluções de HNO <sub>3</sub> em concentrações de 2% e 4%, por diferentes períodos de tempo.....	33

## Sumário

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
<b>2 CONCEITOS FUNDAMENTAIS .....</b>	<b>16</b>
<b>2.1 Energia Superficial .....</b>	<b>16</b>
<b>2.2 Rugosidade .....</b>	<b>16</b>
<b>2.3 Ângulo de Contato e a Equação de Young .....</b>	<b>18</b>
<b>2.4 Equação de Wenzel .....</b>	<b>19</b>
<b>2.5 Equação de Cassie-Baxter .....</b>	<b>20</b>
<b>2.6 Histerese Angular .....</b>	<b>21</b>
<b>2.7 Desbastamento Químico .....</b>	<b>21</b>
<b>2.7.1HNO<sub>3</sub> .....</b>	<b>22</b>
<b>2.8 Funcionalização .....</b>	<b>22</b>
<b>2.8.1 Ácido Esteárico .....</b>	<b>23</b>
<b>2.9 Caracterização das amostras .....</b>	<b>23</b>
<b>2.9.1 Interferometria de Luz Branca (WLI) .....</b>	<b>24</b>
<b>2.9.2 Ensaio da Gota Séssil .....</b>	<b>25</b>
<b>2.9.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....</b>	<b>26</b>
<b>3 OBJETIVOS .....</b>	<b>27</b>
<b>3.1 Objetivo Geral .....</b>	<b>27</b>
<b>3.2 Objetivos Específicos .....</b>	<b>27</b>
<b>4 METODOLOGIA .....</b>	<b>28</b>
<b>4.1 Pré-tratamento .....</b>	<b>29</b>
<b>4.2 Preparo das Soluções .....</b>	<b>29</b>

<b>4.2.1 Solução de Desbastamento .....</b>	<b>29</b>
<b>4.2.2 Solução de Funcionalização .....</b>	<b>29</b>
<b>4.3 Desbastamento Químico .....</b>	<b>30</b>
<b>4.4 Funcionalização .....</b>	<b>30</b>
<b>4.5 Caracterização .....</b>	<b>31</b>
<b>4.5.1 Microscopia .....</b>	<b>31</b>
<b>4.5.2 Interferometria de Luz Branca .....</b>	<b>31</b>
<b>4.5.3 Ângulo de Contato .....</b>	<b>32</b>
<b>5 RESULTADOS .....</b>	<b>33</b>
<b>6 DISCUSSÃO .....</b>	<b>45</b>
<b>7 CONCLUSÕES .....</b>	<b>47</b>
<b>8 ETAPAS FUTURAS .....</b>	<b>48</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>49</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os fenômenos que ocorrem quando uma superfície sólida entra em contato com um fluido há tempos intrigam a humanidade que, já no Antigo Egito, fazia uso de óleos vegetais para reduzir o atrito de grandes blocos de pedra com o chão, facilitando seu transporte (NOSONOVSKY, 2008). Durante a revolução industrial, onde a energia disponível gerada era, em sua maioria, à vapor, a interação da água com materiais metálicos e têxteis tornou-se relevante, pois influenciava diretamente nas linhas de produção, levando ao desgaste precoce dos maquinários. Anualmente, o gasto mundial devido a perdas por corrosão é algo em torno de 2,2 trilhões de dólares americanos, segundo a Organização Mundial de Corrosão (Word Corrosion Organization, 2012), e cada país gasta de 1% a 6% do seu PIB apenas em ações de reparo, manutenção e substituição.

O aço é um material metálico composto basicamente por Fe com baixas concentrações de C e possível presença de outros elementos em menor concentração, apresentando energia de formação de superfície. Combinando resistência mecânica, boa trabalhabilidade, alta disponibilidade e baixo custo de produção, tem sido empregado ao longo dos anos em diversas aplicações nas indústrias civil, naval, mecânica, entre outras. Sendo um metal reativo, quando não recoberto com algum componente protetivo, sua superfície está sujeita a corrosão pela simples umidade presente no ar. (CHIAVERINI, 1996)

Sabemos que a molhabilidade está intimamente ligada à corrosão de metais, já que a água tem capacidade de remover facilmente os íons da superfície metálica, causando sua oxidação. A alta adesão à água também facilita a aglomeração superficial de material biológico, que pode ser responsável por outras formas de degradação. Sendo assim, a alta repelência à água tende a agir de forma protetiva na superfície de estruturas metálicas. (AMERICAN SOCIETY FOR METALS, 1990)

Até meados de 1930, pensava-se que a molhabilidade era influenciada apenas pelo caráter químico de uma superfície, descrita pela equação de Young. Em 1936, Wenzel (WENZEL, 1936, 1944) comprovou que o caráter físico de um material teria igual importância nesse comportamento e propôs um fator de correção capaz de considerar o efeito da rugosidade na molhabilidade.

O estudo posterior de Cassie e Baxter permitiu uma maior compreensão em torno do comportamento da molhabilidade em relação à rugosidade, sugerindo que bolsões de ar seriam formados nas pequenas cavidades das microestruturas superficiais, ocasionando o “içamento” da gota d’água e reduzindo as forças de adesão entre sólido e líquido (CASSIE, BAXTER, 1944). O interesse e a compreensão das características hidrofóbica e super-hidrofóbica, de alta repelência à água, foram impulsionados especialmente pelo recente desenvolvimento da nanociência e da nanotecnologia. Com o avanço tecnológico, Barthlott pôde observar a presença de uma topografia hierárquica, composta de micro- e nanoestruturas, em plantas que apresentavam alta repelência à água, patenteando assim, o termo “efeito lótus”. (BARTHLOTT, 1981)

A folha da flor de lótus, símbolo de pureza devido a sua capacidade de permanecer limpa mesmo em ambientes lamacentos, é a principal referência de um comportamento super-hidrofóbico na natureza. O fenômeno pode ser observado em muitos outros vegetais e também em algumas aves e mamíferos aquáticos. No Brasil, plantas conhecidas por apresentarem alta hidrofobicidade são: a couve, o brócolis, a babosa, a taioba, as folhas de eucalipto e de arroz, entre outras.

Plantas com folhas repelentes à água estão sempre livres de impurezas devido ao fácil rolamento de gotas em sua superfície, que levam consigo a poeira e outros resíduos. Uma baixa molhabilidade superficial pode conferir: propriedade auto-limpante, útil em janelas, painéis solares, tecidos, entre outros; propriedade anti-congelante, impedindo a adesão de flocos de neve na superfície; redução do arrasto hidrodinâmico em embarcações e dutos de condução hídrica; resistência à corrosão e ao ataque biológico. As diversas vantagens em apresentar caráter super-hidrofóbico nos levaram a desenvolver processos capazes de reproduzir essas propriedades de acordo com nossas necessidades, além de aliá-las com outras aplicações de interesse. (MOHAMED, 2014)

Observando na natureza a ocorrência de superfícies que apresentam baixa adesão à água, o homem começou a buscar meios de estudar e reproduzir este comportamento em materiais artificiais. Existem diversas

abordagens para se obter uma superfície super-hidrofóbica artificial, tanto por meio da diminuição da energia superficial (caráter químico) quanto pelo aumento do valor de rugosidade (caráter físico). Atualmente, os principais métodos empregados para o aumento de rugosidade são: o desbastamento superficial, que pode ser químico, eletroquímico, a laser ou por plasma; e o recobrimento superficial, que pode ser por adsorção, *dip-coating*, *electrospinning*, anodização, deposição química de vapor ou plasma. Os métodos mais utilizados para se modificar quimicamente uma superfície são: deposição física (JARDIM, 2015), deposição química, deposição eletroquímica, via sol-gel (JARDIM, 2016), via *dip-coating*, e por deposição espontânea de camadas (“*self assembly*”). (GUO *et al*, 2010)

Cada método apresenta vantagens e desvantagens que, juntamente com o custo e reprodutibilidade, são levados em conta na hora de se escolher uma abordagem para produção em escala industrial. Desde a década de 1990, muitos avanços foram realizados nos processos de sintetizar superfícies super-hidrofóbicas e esta parece ser uma área ainda em desenvolvimento, conforme evoluem os equipamentos de caracterização e nossa compreensão em torno dos materiais. O fato de ser um campo de pesquisa relativamente recente permite experiências em vários sentidos, verificando métodos sob novas condições, combinando técnicas já existentes, e até sugerindo uma nova abordagem.

Nesse contexto, a obtenção de uma superfície super-hidrofóbica em substratos de aço de baixo carbono através de desbastamento químico combinado a um processo de deposição química e a compreensão dos fenômenos envolvidos despertou interesse. Baseado no princípio de baixo custo e boa reprodutibilidade optou-se por desbastar o substrato com solução de ácido clorídrico ( $\text{HNO}_3$ ), visando aumento da rugosidade, e, em seguida, recobri-lo com um filme fino de ácido esteárico (STA), visando à redução da energia superficial.

## 2 CONCEITOS FUNDAMENTAIS

### 2.1 Energia superficial

A energia superficial refere-se ao excesso de energia no material. Segundo Gennes (2003), essa energia é gerada pela diferença entre o número de coordenação dos átomos ou moléculas da superfície em comparação com o interior, resultando assim, num estado energeticamente desfavorável e um maior nível energético na superfície.

Átomos e moléculas próximos à superfície possuem ligações com um menor número de átomos e moléculas vizinhos, se comparados àqueles no centro do material. Assim sendo, os átomos e moléculas na superfície apresentam uma maior energia. Esse excesso de energia é chamado energia superficial ou tensão superficial,  $\gamma$ , e é medida em unidades de força por comprimento ( $N/m$ ) ou trabalho por unidade de área ( $J/m^2$ ). (NOVOSOVSKY, 2008)

A energia superficial ( $\gamma$ ) é definida como o trabalho necessário para criação de uma nova interface de área unitária e quantifica o rompimento das ligações químicas quando essa superfície é criada. Dividir um corpo sólido em duas partes rompe suas ligações, consumindo energia. Para uma interface entre duas fases, a energia superficial pode ser escrita através dos respectivos índices, por exemplo,  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{SV}$ , e  $\gamma_{LV}$ , para energia superficial entre sólido-líquido, sólido-vapor e líquido-vapor respectivamente. (NOVOSOVSKY, 2008)

### 2.2 Rugosidade

Superfícies sólidas apresentam uma estrutura química complexa, além de propriedades que dependem da natureza do material e do método de preparação dessa superfície. Nenhum método de usinagem é capaz de produzir superfícies perfeitamente planas em materiais, nem mesmo as obtidas por clivagem de cristais como grafita ou mica, que contém irregularidades com alturas que excedem as distâncias interatômicas. A rugosidade pode ser compreendida, de acordo com Hutchings (1993), como o “conjunto de irregularidades (saliências e reentrâncias) de pequena escala em uma superfície”, e de acordo com Bushan (2013), a “nano- e microrugosidades são formadas por variações superficiais de curto comprimento de onda espacial,

caracterizadas por picos (máxima local) e vales (mínima local) de diferentes amplitudes e espaçamentos variados, e que apresentam altos valores se comparados com as dimensões moleculares”.

As irregularidades superficiais podem ser divididas, numa escala decrescente de dimensão, em ondulação, rugosidade ( $\sigma$ ), e ruído, e tendem a ocorrer simultaneamente na maioria dos casos. As variações de amplitude da superfície, assim como outros parâmetros de rugosidade, dependem da resolução dos equipamentos de medição de rugosidade e conforme essa resolução aumenta, aumentam o número de pequenos detalhes que podem ser observados. Quando a imagem de uma superfície rugosa é ampliada repetidamente, pode-se notar o surgimento de diferentes perfis de escala. (NOVOSOVSKY, 2008)

A equação 2.2.1 corresponde ao método utilizado para calcular a rugosidade média ( $\sigma$ ) a partir do desvio vertical  $h$  em relação à média aritmética das alturas ao longo do perfil  $L$ .

$$\sigma = \lim_{x \rightarrow \infty} \sqrt{\int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} h_{x,y}^2 dx dy} \quad (2.2.1)$$

Quando duas superfícies sólidas entram em contato, a área de contato real é pequena em comparação com a área de contato nominal (aparente), já que o contato ocorre apenas no topo dos picos, em função de suas rugosidades. Considerando apenas uma superfície sólida no vácuo, a área disponível para contato (real) é maior que a área de contato aparente, possível de ser observada numa escala macroscópica, quanto maior for sua rugosidade. Desse modo, a rugosidade apresenta a capacidade de intensificar as propriedades intrínsecas do material, como a condutividade elétrica e a molhabilidade, que sejam dependentes da área superficial  $A$ , apresentada abaixo na equação abaixo:

$$A = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \sqrt{1 + \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial h}{\partial y}\right)^2} dx dy \quad (2.2.2)$$

## 2.3 Ângulo de contato e a equação de Young

Quando um líquido entra em contato com uma superfície sólida lisa sob o ângulo de contato  $\theta$  (theta), a propagação do líquido ao longo de uma pequena distância  $dt$  resulta em uma variação energética no sistema que correspondente a  $dt(\gamma_{SL} - \gamma_{SV} + \gamma_{LV} \cos \theta)$  e, se o equilíbrio for atingido, a equação proposta por Young originalmente em termos de energia de superfície gamma será satisfeita da seguinte maneira:

$$\cos \theta_Y = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (2.3.1)$$

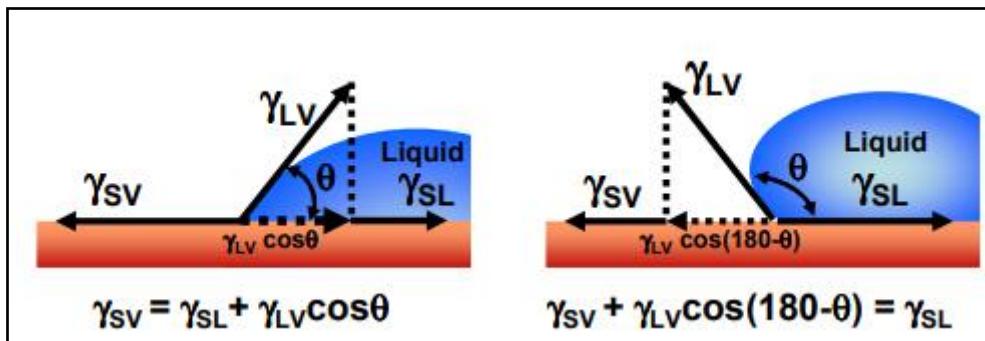


Figura 1: Representação de uma derivação simples da equação de Young em termos de tensão de força para uma gota sobre superfície sólida hidrofílica (a) e para uma gota sobre superfície sólida hidrofóbica (b). Fonte: BANERJEE, 2008

Se  $(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})/\gamma_{LV} > 1$ , ocorre o completo molhamento da superfície, sendo o líquido totalmente absorvido pelo corpo sólido ( $\theta = 0$ ). Se  $(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})/\gamma_{LV} < -1$ , ocorre a total rejeição do líquido pela superfície sólida ( $\theta = 180^\circ$ ). Sendo esses casos os extremos do comportamento, em situações de equilíbrio a molhabilidade apresenta-se neste intervalo ( $-1 < (\gamma_{SV} - \gamma_{SL})/\gamma_{LV} < 1$  e  $0 < \theta < 180^\circ$ ). Quando  $\theta < 90^\circ$ , a superfície é considerada hidrofílica, enquanto que se  $\theta > 90^\circ$ , é considerada hidrofóbica.

Sabe-se que o ângulo de contato apresentado pela equação de Young é um parâmetro macroscópico, usualmente chamado de “ângulo de contato aparente”, já que o real valor do ângulo de contato entre a interface líquido-vapor e a superfície sólida nas escalas micro e nano pode ser diferente. Apesar de oferecer uma interpretação satisfatória da interação sólido-líquido-vapor, a equação de Young não leva em conta fatores como: micro e nanorugosidades do sistema; heterogeneidade química presente na superfície sólida; os efeitos

dinâmicos relacionados à variação do formato do líquido; e a ação da tensão superficial do líquido no conjunto de forças do sistema. O ângulo de contato aparente é um parâmetro útil para compreensão e aplicação destes sistemas, contudo a molhabilidade é regida por interações em escalas menores (micro e nano), que podem levar a divergências entre o valor real do ângulo medido em relação ao ângulo de contato estimado teoricamente. (NOVOSOVSKY, 2008)

## 2.4 Equação de Wenzel

No caso de superfícies rugosas, a equação de Young não se faz satisfatória. Tendo percebido isso, Wenzel (1936, 1949) propôs um modelo que descrevesse o ângulo de contato,  $\theta_W$ , em uma superfície rugosa, em relação ao ângulo de contato em uma superfície perfeitamente plana,  $\theta_Y$ . Ele modificou a equação de Young da seguinte forma:

$$\cos\theta_W = r_W \frac{(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LV}} = r_W \cos\theta_Y \quad (2.4.1)$$

Essa equação é conhecida como a equação de Wenzel, onde  $r_W$  é o “Parâmetro de Rugosidade de Wenzel”, definido pela razão entre a área real da superfície rugosa,  $A_{SL}$ , e a projeção plana horizontal da área,  $A_F$ :

$$r_W = A_{SL} / A_F \quad (2.4.2)$$

Sendo  $r_W \geq 1$ , a rugosidade em uma superfície hidrofóbica aumenta o ângulo de contato e torna a superfície mais hidrofóbica, enquanto numa superfície hidrofílica, a rugosidade tem o efeito oposto, tornando  $\theta$  mais próximo de  $0^\circ$  e a superfície mais hidrofílica.

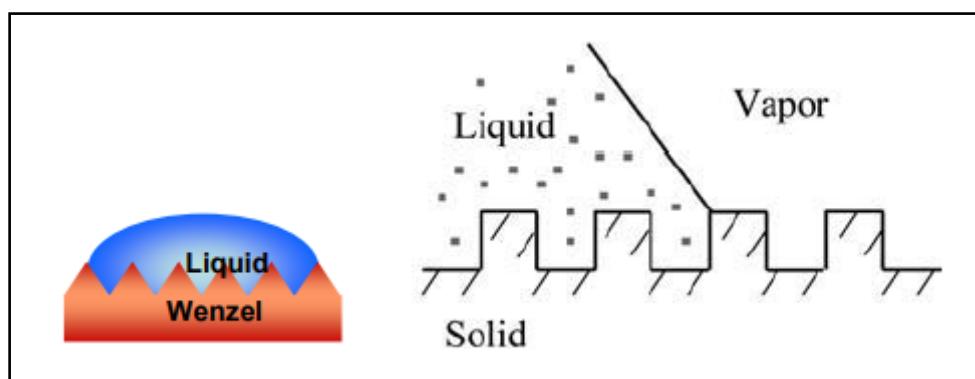


Figura 2: Modelos de Wenzel representados por: a) BANERJEE, 2008; b) NOVONOVSKY, BUSHAN, 2008.

## 2.5 Equação de Cassie-Baxter

A equação de Wenzel só é válida para situações onde apenas a interface sólido-líquido é levada em conta. Cassie e Baxter (1944) sugeriram que a rugosidade presente no material poderia levar ao surgimento de “bolsões” de ar na microestrutura, ocasionando a ocorrência das interfaces sólido-líquido e sólido-vapor simultaneamente. Propuseram outro modelo de interpretação para uma superfície heterogênea lisa, composta por uma fração de área  $f_1$  e ângulo de contato  $\theta_1$ , e outra com área  $f_2$  e ângulo de contato  $\theta_2$ , sendo  $f_1 + f_2 = 1$ , conforme a equação abaixo:

$$\cos \theta = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (2.5.1)$$

Considerando a topografia relevante no sistema e as duas interfaces do sistema heterogêneo como sendo sólido-líquido e líquido-vapor, podemos escrever:

$$\cos \theta_{CB} = r_W f_{SL} \cos \theta_Y - 1 + f_{LV} \quad (2.5.2)$$

ou

$$\cos \theta_{CB} = r_W \cos \theta_Y - f_{LV} (r_W \cos \theta_Y + 1) \quad (2.5.3)$$

A presença de ar, ou vapor, na interface sólido-líquido cresce com o aumento da rugosidade e leva a uma redução em sua área com o aumento da área da interface sólido-vapor. De acordo com a equação 2.5.3, para uma superfície hidrofóbica ( $\theta_Y > 90^\circ$ ), o ângulo de contato aumenta conforme cresce a fração sólido-vapor entre a gota e a superfície do material.

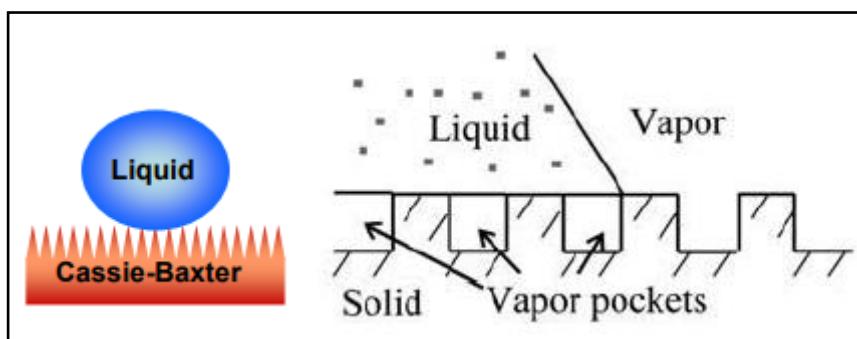


Figura 3: Modelos de Cassie-Baxter representados por: a) BANERJEE, 2008; b) NOVOSOVSKY, BUSHAN, 2008.

## 2.6 Histerese angular

A histerese é definida como a diferença entre o ângulo de contato de avanço e o ângulo de contato de recesso na iminência do deslocamento da gota devido à inclinação da superfície em determinado ângulo de rolamento (Figura 4). Para a caracterização da hidrofobicidade de um material, deve ser levado em conta não apenas o ângulo de contato estático, mas também o ângulo de contato dinâmico, aferido através da determinação da histerese angular. Assim, para incluir este aspecto dinâmico de interação líquido-sólido na descrição de molhabilidade, convencionou-se definir, no sentido mais abrangente, uma superfície como super-hidrofóbica quando o ângulo de contato estático for maior que  $150^\circ$  (Figura 5), e os ângulos de inclinação do prato e do ângulo de contato dinâmico forem menores que  $10^\circ$ .

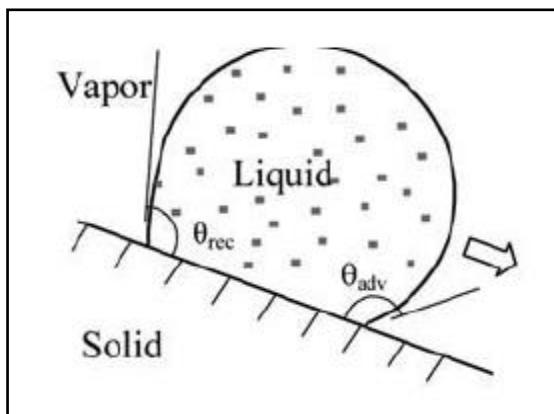


Figura 4: Representação de uma gota sobre um prato inclinado mostrando o ângulo de recesso ( $\theta_{rec}$ ) e o ângulo de avanço ( $\theta_{adv}$ ). Fonte: NOVOSOVSKY, BUSHAN, 2008.

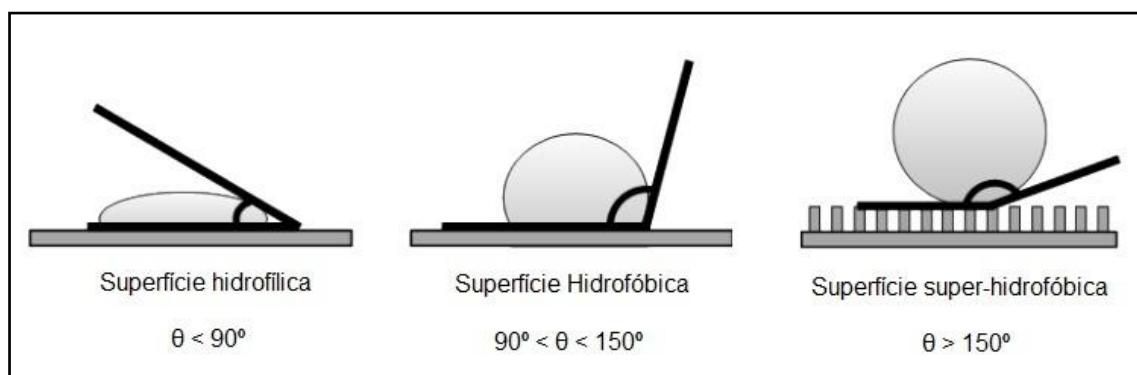


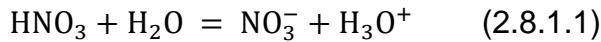
Figura 5: Superfícies hidrofílica (a), hidrofóbica (b) e super-hidrofóbica (c), onde  $\theta$  corresponde ao ângulo de contato estático. Fonte: FLORES-VIVIAN et al., 2013

## 2.7 Desbastamento químico

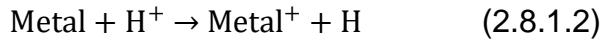
O desbastamento químico por solução líquida, uma via simples e direta de se obter estruturas rugosas, é bastante efetivo quanto ao controle do tamanho e forma das estruturas de escala micro- e nanométrica. Nos últimos anos, esse método tem sido bastante empregado na modificação da morfologia superficial de vários substratos de metal, como aço, cobre, alumínio, entre outros. (GUO *et al*, 2011).

### 2.7.1 HNO<sub>3</sub>

Ácidos são conhecidos doadores de prótons e aumentam a concentração do íon H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> quando dissolvidos em solução aquosa da seguinte forma:



O ataque químico em metais por soluções ácidas ocorre a partir da oxidação do metal via doação de prótons deduzida a partir do hidrogênio como apresentado abaixo:



O hidrogênio presente no íon H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> é atraído pela alta quantidade de energia presente na superfície metálica, que sofre uma reação de redução e “libera” íons metálicos na solução.

## 2.8 Funcionalização

A funcionalização de um sistema consiste na modificação superficial visando estabelecer novas funções ao composto, já que agrega propriedades que não são intrínsecas do material, podendo também proteger a superfície de ataques externos. Quando realizada num metal, por exemplo, a resistência mecânica é mantida, assim como as condutividades térmica e elétrica no interior do material, enquanto que a superfície funcionalizada apresentará baixo potencial energético devido à estabilidade conferida por um recobrimento apolar. Pode ser feita por plasma, imersão, deposição a vapor, *eletrospinning*, *dip-coating*, entre outros.

### 2.8.1 Ácido esteárico

O ácido esteárico é um ácido graxo saturado formado por cadeia de 18 carbonos com um grupo carboxila na extremidade, esbranquiçado e sólido à temperatura ambiente, com aparência de cera. Encontrado em diversos óleos e graxas na natureza, em maior quantidade nos animais, mas também presente em plantas. A longa cadeia apolar permite sua boa solubilização em solventes orgânicos, enquanto a extremidade polar, com o grupo carboxila, é capaz de se ligar facilmente a cátions metálicos.

Na figura 6 é possível compreender como ocorre a deposição do ácido esteárico em solução sobre a superfície metálica. Quando a solução entra em contato com a superfície, a molécula liga-se ao substrato através de ligações de hidrogênio. Com o aumento da temperatura, ocorre a evaporação de uma molécula de água a partir da ligação criada, gerando um compartilhamento do átomo de oxigênio (O) restante e, assim, a superfície que antes apresentava alta energia superficial é recoberta por uma grande quantidade de longas cadeias carbônicas apolares.

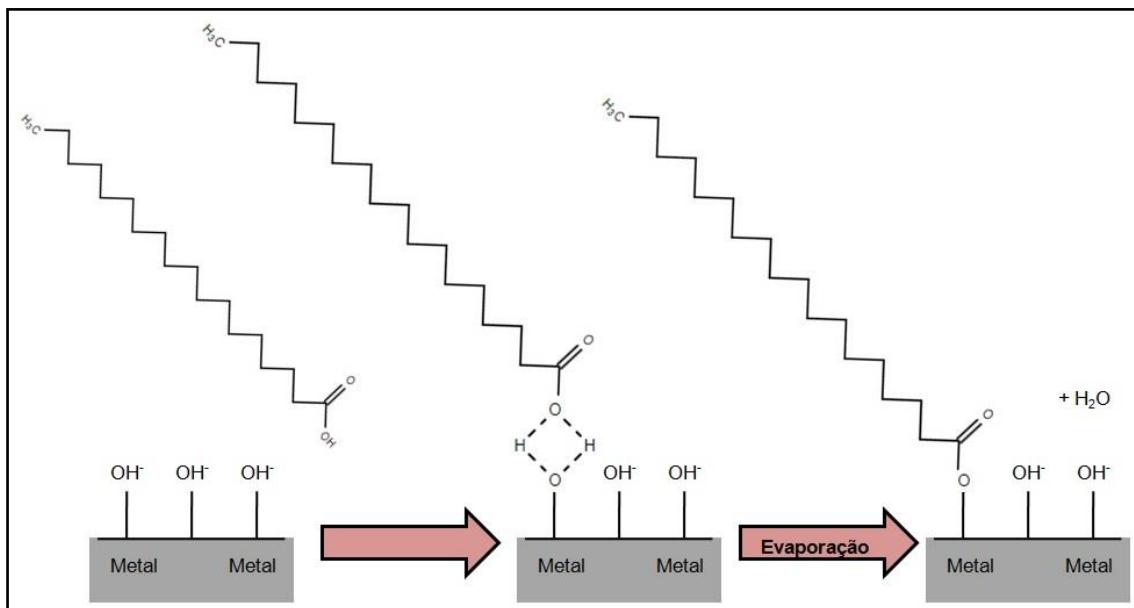


Figura 6: Esquema representativo da deposição do ácido esteárico em substrato metálico.  
Fonte: Acervo pessoal

### 2.9 Caracterização das amostras

A caracterização topográfica dos substratos nos permite visualizar os efeitos dos processos de desbastamento químico e de funcionalização de

forma bastante nítida, além de oferecerem dados quantitativos de características como rugosidade, área superficial, perfil topográfico, além de outros. Correlacionados aos dados de caracterização da molhabilidade da superfície, levam a uma compreensão mais clara em torno da dinâmica do processo.

### **2.9.1 Interferometria de Luz Branca (WLI)**

A interferometria é um método de medição que utiliza o fenômeno da interferência de ondas eletromagnéticas, em geral no comprimento de onda do aspecto visível. As medições podem incluir aferições de determinadas características das ondas e também dos materiais com os quais elas interagem. Além disso, a interferometria é utilizada para o estudo das alterações de distâncias em pequenos deslocamentos, como de vibrações em sistemas biológicos, caracterização de rugosidade de pequena amplitude, e ainda pode ser associada a outras técnicas de aferição.

A partir de um feixe de luz que é dividido em dois, pode ser formado um padrão de interferência quando esses dois feixes se sobrepõem. Como o comprimento da onda da luz visível é muito curto, podem ser detectadas as pequenas variações nas diferenças entre os percursos ópticos destes dois feixes, uma vez que estas diferenças produzem alterações perceptíveis no padrão de interferência. Apesar de ser uma técnica descrita pela primeira vez em 1880, por Albert A. Michelson, sua capacidade de análise evoluiu muito nas últimas décadas, tanto no que diz respeito ao controle do feixe de luz e sua coerência temporal e espacial, quanto na descrição teórica para interpretação dos dados obtidos na medição.

O interferômetro de luz branca é constituído basicamente por: uma fonte luminosa policromática seguida de um colimador cuja função é produzir raios luminosos paralelos; um espelho semitransparente (divisor de feixes), que reflete parte da luz incidente e transmite a outra parte; um espelho fixo (referência) e um espelho móvel (sensor), que refletem a luz incidida pelo espelho semitransparente; e observador (dispositivo de carga acoplada - CCD), que detecta a intensidade da luz proveniente dos feixes em diversos pontos simultaneamente.

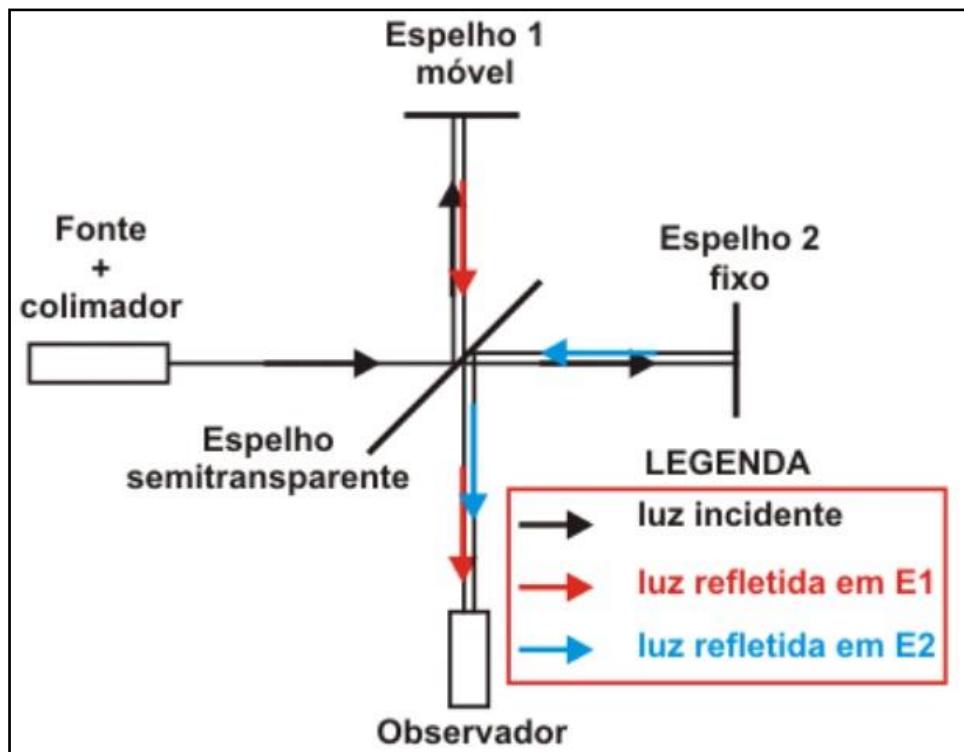


Imagen 7: Esquema de funcionamento do interferômetro óptico proposto por Michelson, 1980.  
Fonte: <http://www.alfaconnection.pro.br/fisica/ondas/interferencia-difracao-e-polarizacao/interferencia/>, Acesso: 27/02/2018

A interferência de luz branca tem um padrão definido que possui um máximo quando as frentes de onda dos dois feixes possuem o mesmo caminho óptico. À medida que o espelho de referência se desloca os caminhos ópticos correspondentes à reflexão em diversos pontos da superfície se alteram. O cristal piezoelétrico irá marcar o ponto do deslocamento do espelho móvel onde a intensidade medida pelo detector for máxima. Conforme o espelho de referência se desloca, uma varredura das alturas é realizada ponto a ponto em toda a área da amostra. O deslocamento do espelho também representa a variação de altura entre duas posições distintas de máximo, de forma a criar um mapa tridimensional da superfície.

### 2.9.2 Ensaio da Gota Séssil

A molhabilidade de um material pode ser determinada de diversas formas, sendo a mais usual por meio da técnica da Gota Séssil. O equipamento consiste em: um suporte horizontal onde é colocada a amostra; uma pipeta micrométrica para formar a gota d'água; uma fonte de luz branca difusa; e uma câmera alinhada ao suporte. A gota de volume controlado é depositada cuidadosamente na superfície da amostra. A luz incide sobre o sistema a fim de melhor definir o contraste entre a superfície da gota, que escurece, e o

fundo branco. A imagem registrada pela câmera é tratada em um software que determina a linha horizontal de referência bem como a interface da gota, possibilitando a medida do ângulo de contato.

### 2.9.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de MEV baseia-se na incidência, sobre a amostra, de um feixe colimado de elétrons com intensidade e energia bem definidos, realizando uma varredura na superfície da amostra. Ao entrar em contato com a amostra, os elétrons primários excitam as camadas energéticas da superfície e causam a emissão de elétrons de diferentes energias. Estes incluem elétrons primários retroespelhados, elétrons Auger, e, em grande maioria, elétrons secundários ejetados das amostras devido à interação dos elétrons primários com elétrons fracamente ligados ao núcleo dos átomos do substrato. (MACHADO, 2010; DUARTE, 2003)

Um sistema de detecção conta os elétrons espalhados em cada ponto da sessão de choque e gera uma imagem eletrônica virtual da superfície. Como utiliza um feixe de elétrons com pequeno comprimento de onda ao invés de luz branca, como nos microscópios ópticos convencionais, permite uma melhor resolução de imagens e magnificações de até 300.000 vezes. A figura abaixo mostra um desenho esquemático do equipamento de MEV.

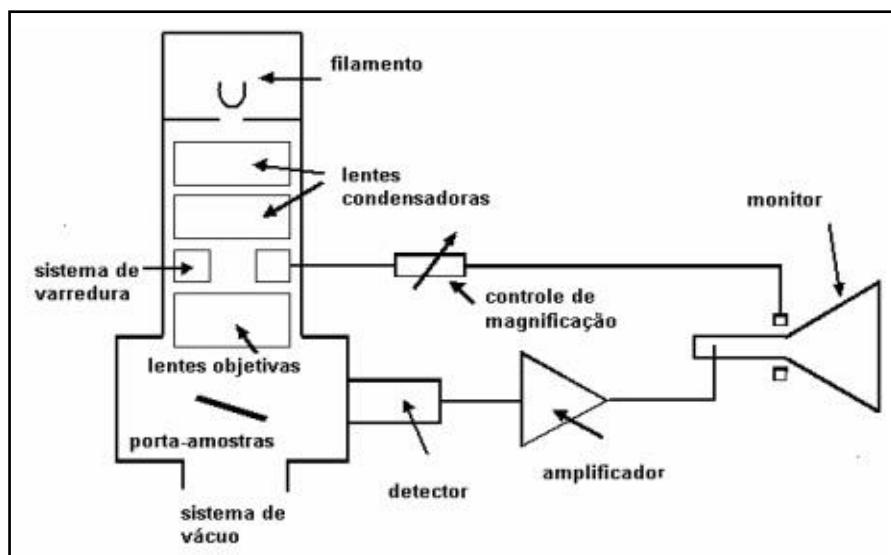


Figura 8: Desenho esquemático dos componentes do MEV. Fonte: DEDAVID *et al*, 2007.

### **3 OBJETIVOS**

Nesta seção são apresentados o objetivo geral deste trabalho, os objetivos específicos referentes às etapas dos processos e a interpretação dos resultados obtidos.

#### **3.1 Objetivo geral**

O objetivo geral deste trabalho é obter uma superfície com caráter super-hidrofóbico em substratos de aço, por meio de processos físicos e químicos superficiais facilmente reproduzíveis e de baixo custo.

#### **3.2 Objetivos específicos**

Desbastar quimicamente a superfície das amostras de forma eficiente, elevando sua rugosidade, por meio de ataques ácidos controlados. Buscou-se compreender os fatores que influenciam direta e indiretamente este processo.

Funcionalizar as superfícies desbastadas a fim de propiciar um caráter hidrofóbico.

Aferir, através de medições do ângulo de contato, a molhabilidade dos substratos, assim como o comportamento dessa grandeza em relação aos processos de desbastamento químico.

Caracterizar topograficamente as amostras a fim de compreender e melhor visualizar como se comporta a rugosidade sob as diferentes concentrações de ácido e ao longo do tempo.

Comparar os resultados de molhabilidade e rugosidade das amostras, buscando relacionar essas características e compreender como evoluem ao longo do tempo, visando a super-hidrofobicidade.

## 4 METODOLOGIA

Nesta seção trataremos a metodologia envolvida no trabalho, conforme a figura abaixo. A metodologia pode ser dividida em duas partes: confecção das amostras e a caracterização das mesmas. A figura 9 apresenta o fluxograma da sequência das etapas práticas realizadas neste trabalho, e o efeito superficial esperado para cada etapa do processo pode ser visualizado na figura 10.

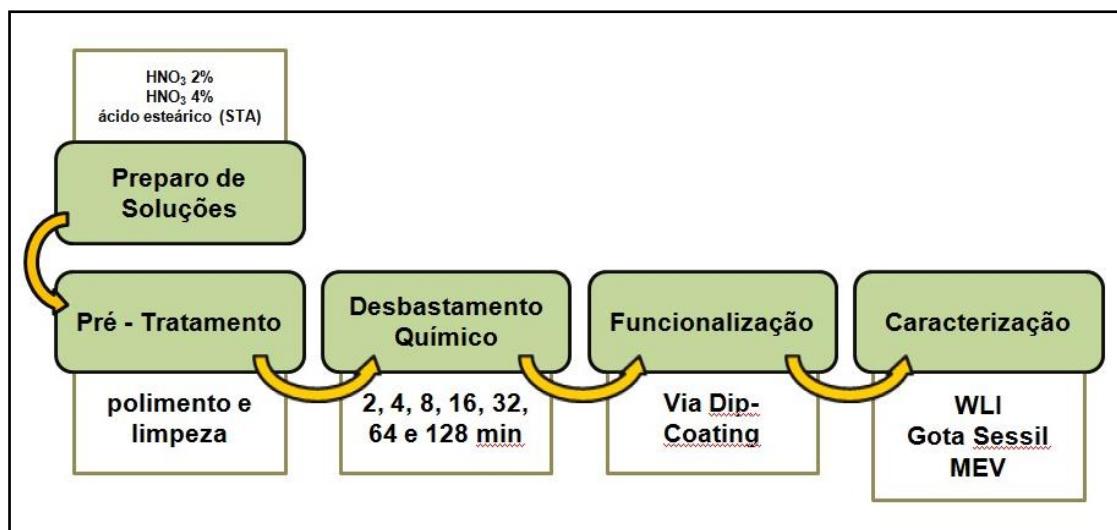


Figura 9: Fluxograma da sequência de etapas. Fonte: Acervo pessoal

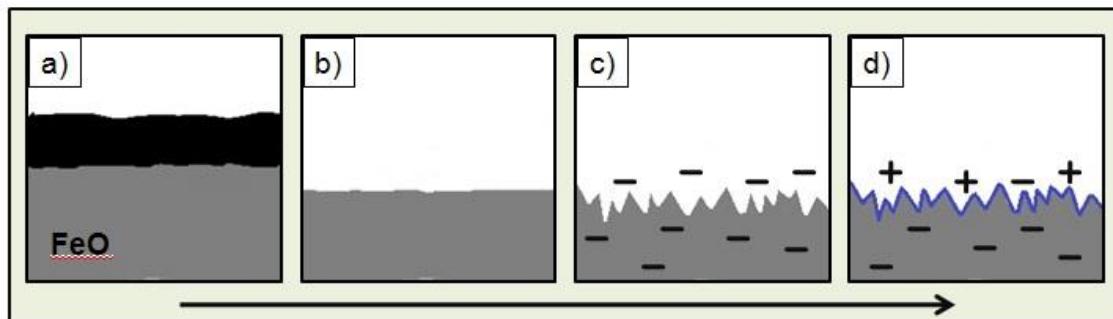


Figura 10: Representação das alterações superficiais esperadas ao longo do processo. a) Superfície original, ainda com o recobrimento protetivo oriundo do método de fabricação; b) Superfície após o pré-tratamento; c) Superfície desbastada quimicamente por solução de HNO<sub>3</sub>; d) Superfície funcionalizada recoberta com um fino filme de ácido esteárico. Fonte: Acervo pessoal

Barras achatadas de aço 1020 com 1/8" de largura foram compradas na distribuidora de aço Açomaq, na cidade de Pelotas.

#### **4.1 Pré-tratamento**

Uma das superfícies das barras foi lixada, em sequência crescente de granulação, com lixas para ferro (60, 120, 220) e lixas d'água (320, 400, 600 e 1200). Essa etapa visa obter maior homogeneidade na superfície eliminando o recobrimento protetivo e buscando a menor rugosidade possível, condições necessárias para aferir tanto a eficácia quanto a reproduzibilidade dos processos.

Em seguida, essa superfície foi polida com massa de polir automotiva e foi seccionada em frações de 3 cm de comprimento, utilizando-se um arco de serra. As rebarbas metálicas do corte foram limadas, e os substratos imersos em álcool isopropílico, a fim de minimizar o contato da superfície lixada com a umidade presente no ar.

Os substratos foram levados ao banho ultrassônico por 30 minutos em aparelho da marca Quimis, modelo Q335D, visando à eliminação de gordura e a remoção de possíveis impurezas restantes dos processos anteriores. Retirados do Becker, os substratos foram secados em estufa da marca Fanem, modelo 515/4-A.

#### **4.2 Preparo das soluções**

##### **4.2.1 Solução de Desbastamento**

As soluções de ácido nítrico em água destilada foram preparadas, com o auxílio de uma balança de precisão da marca Shimadzu, modelo AUW220D, nas concentrações de 2% e 4% em massa de  $\text{HNO}_3$ .

##### **4.2.2 Solução de Funcionalização**

A solução de agente funcionalizante foi preparada também com o auxílio da balança de precisão, onde foram medidos 2 g de ácido esteárico que, em seguida foram adicionados em um becker contendo 28 mL de etanol, que foi colocado em banho ultrassônico por 30 minutos, visando a total dissolução dos componentes.

Tabela 1: Relação dos reagentes utilizados no processo.

<b>Reagente</b>	<b>Fabricante</b>	<b>Massa molar</b>	<b>Pureza</b>
Ácido Nítrico	Dinâmica Ltda.	63,01 g/mol	65% (mínimo)
Ácido Esteárico	LabSynth Ltda.	284,48 g/mol	95% (mínimo)
Álcool Isopropílico	Dinâmica Ltda.	60,10 g/mol	99,5% (mínimo)

#### **4.3 Desbastamento Químico**

A etapa de desbastamento químico foi realizada em intervalos de tempo de reação exponencialmente crescentes para cada concentração de ácido, na seqüência: 0, 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128 minutos. Essa escala de tempo nos permite observar os efeitos do desbastamento durante um longo período de tempo, com uma quantidade reduzida de amostras, o que nos poupa tempo e reagentes. Ao serem retirados da solução de ácido nítrico, os substratos eram imersos imediatamente em álcool isopropílico, a fim de evitar o contato com umidade e impurezas presentes no ar.

#### **4.4 Funcionalização**

A funcionalização da superfície desbastada foi realizada através da imersão dos substratos em solução de ácido esteárico por meio do aparelho *Dip-coater* produzido no laboratório do Grupo de Pesquisas CCAF – UFPel (Figura 11). Os parâmetros dinâmicos do processo, em especial a velocidade de retirada da amostra da solução funcionalizante, foram controlado, visando a obtenção de um filme de baixa espessura. Em seguida, os substratos foram secados em estufa a 100º C por 20 minutos, a fim de permitir a completa evaporação do solvente e assim, melhor fixação do filme depositado.

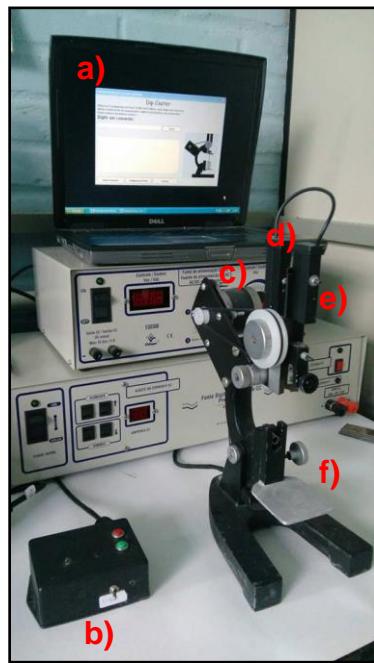


Figura 11: Fotografia do aparelho Dip-coater utilizado para deposição do fino filme de ácido esteárico. O equipamento foi projetado e construído por membros do grupo de pesquisa CCAF - UFPel, constituído de: a) interface de comando; b) acionador manual; c) motor de passo; d) sensor de movimento; e) braço móvel com suporte para amostra; f) suporte para o recipiente da solução. Fonte: Acervo pessoal.

## 4.5 Caracterização

### 4.5.1 Microscopia

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura foram obtidas no Laboratório de Análises CEME - Sul, localizado dentro do campus da Universidade Federal do Rio Grande, em Rio Grande - RS. O equipamento da marca Jeol, de modelo JSM-6610, foi operado com o auxílio da técnica de laboratório e foram obtidas imagens em diferentes pontos das amostras, escolhidas devido às diferentes condições de desbastamento químico pelas quais passaram, permitindo observar as influências deste processo nas características superficiais.

### 4.5.2 Interferometria de Luz Branca

O ensaio topográfico através da técnica de Interferometria de Luz Branca foi realizado no Laboratório Multusuário de Análise de Superfícies (LAMAS), localizado no campus da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, em Porto Alegre - RS. O perfilômetro da marca Bruker, de modelo Contour Elite, foi operado com auxílio da técnica de laboratório responsável e os dados

obtidos foram interpretados por meio do software livre Gwyddion, resultando em dados qualitativos e quantitativos em relação à topografia das amostras.

#### **4.5.3 Ângulo de Contato**

O ensaio topográfico da Gota Séssil foi realizado no Laboratório Multusuário de Análise de Superfícies (LAMAS), localizado no campus da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, em Porto Alegre - RS. O goniômetro da marca Krüss, modelo DAS 100, foi operado com auxílio da técnica de laboratório responsável. O ângulo de contato estático de gotas d'água com 3  $\mu\text{m}$  foi calculado. Houve grande dificuldade em se estabilizar as gotas nas amostras com maiores tempos de desbastamento.

## 5 RESULTADOS

Nesta seção serão apresentados: as imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura; os dados obtidos por Interferometria de Luz Branca (ILB), gráficos gerados a partir destes e imagens do perfil topográfico de cada amostra; e as imagens e os valores de ângulo de contato obtidos pelo método da Gota Séssil.

A tabela 2 apresenta todos os valores obtidos por ILB e pelo ensaio da Gota Séssil para os parâmetros de interesse à este trabalho. Infelizmente não foi possível o cálculo do erro, tanto para a rugosidade quanto para a área superficial, através do software utilizado para o cálculo desses parâmetros. Já para o ângulo de contato, a repetição de três medidas propiciou o cálculo do erro através do desvio padrão.

Tabela 2: Valores referentes à Rugosidade, Área Superficial, Parâmetro de Rugosidade de Wenzel, e Ângulo de Contato das amostras tratadas com soluções de HNO<sub>3</sub> em concentrações de 2% e 4%, por diferentes períodos de tempo.

	Tempo (min)	Rugosidade (Sq) (μm)	Área Superficial (mm <sup>2</sup> )	$r_w$	$\theta^\circ$
2%	0	0,635	1,212	1,01849	$100,0 \pm 0,5$
	2	0,385	1,225	1,02941	$124 \pm 2$
	32	0,532	1,236	1,03866	$134 \pm 1$
	64	5,030	1,997	1,66134	$159 \pm 3$
4%	128	4,134	1,776	1,49244	$156 \pm 2$
	2	1,102	1,218	1,02353	$118 \pm 3$
	16	4,039	1,507	1,26639	$151 \pm 4$
	32	4,058	1,819	1,52857	$152 \pm 1$
	64	3,631	1,596	1,34118	$155 \pm 4$
	128	3,840	1,635	1,37395	$160 \pm 4$

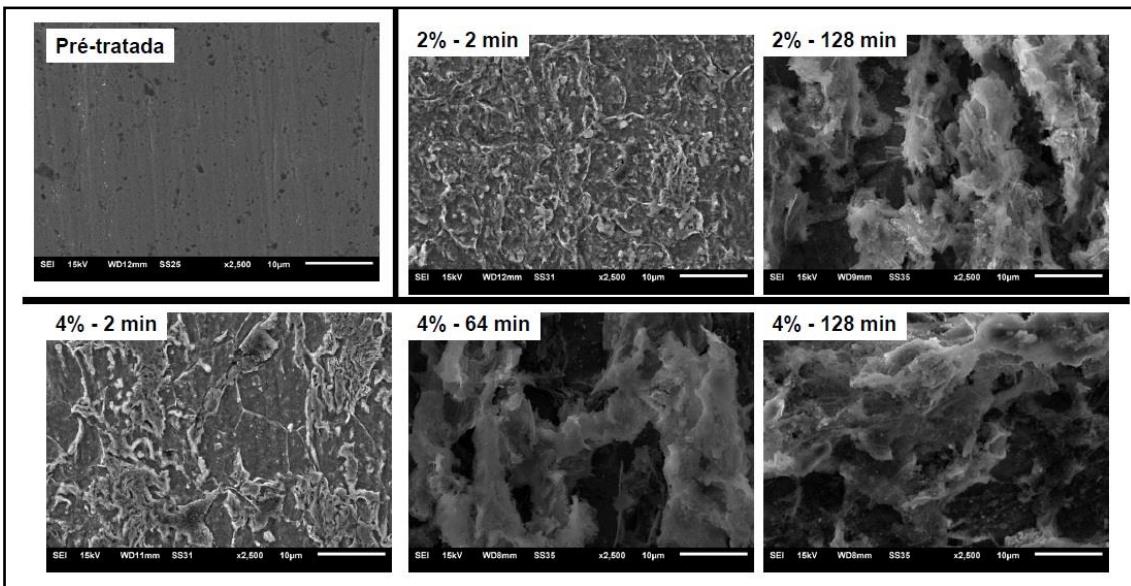


Figura 12: Micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura com magnificação de 2500X das amostras: pré-tratada; desbastadas quimicamente em solução de  $\text{HNO}_3$  com concentração de 2% por 2 e 128 minutos; e desbastadas em solução de  $\text{HNO}_3$  com concentração de 4% por 2, 64 e 128 minutos.

Na figura 12 estão apresentadas as imagens de MEV comparando substratos tratados à 2% e à 4% durante diferentes períodos de tempo. A partir das imagens é possível notar qualitativamente o aumento da rugosidade ao longo do tempo, tanto para a solução de  $\text{HNO}_3$  com concentração de 2% quanto para a de 4%, nos substratos de aço por meio do processo de desbastamento químico. Na micrografia da imagem pré-tratada é possível notar ranhuras orientadas devido ao polimento. Nos tempos iniciais já se pode notar a influência do ataque químico na topografia.

Para tempos maiores o processo resulta em estruturas de caráter flocular com cavidades aparentemente profundas e de dimensões variadas. Essas características podem favorecer o surgimento de bolsões de ar entre as estruturas da superfície das amostras, fenômeno desejável na busca da super-hidrofobicidade. Não parece haver diferença no processo de desbastamento entre as concentrações distintas.

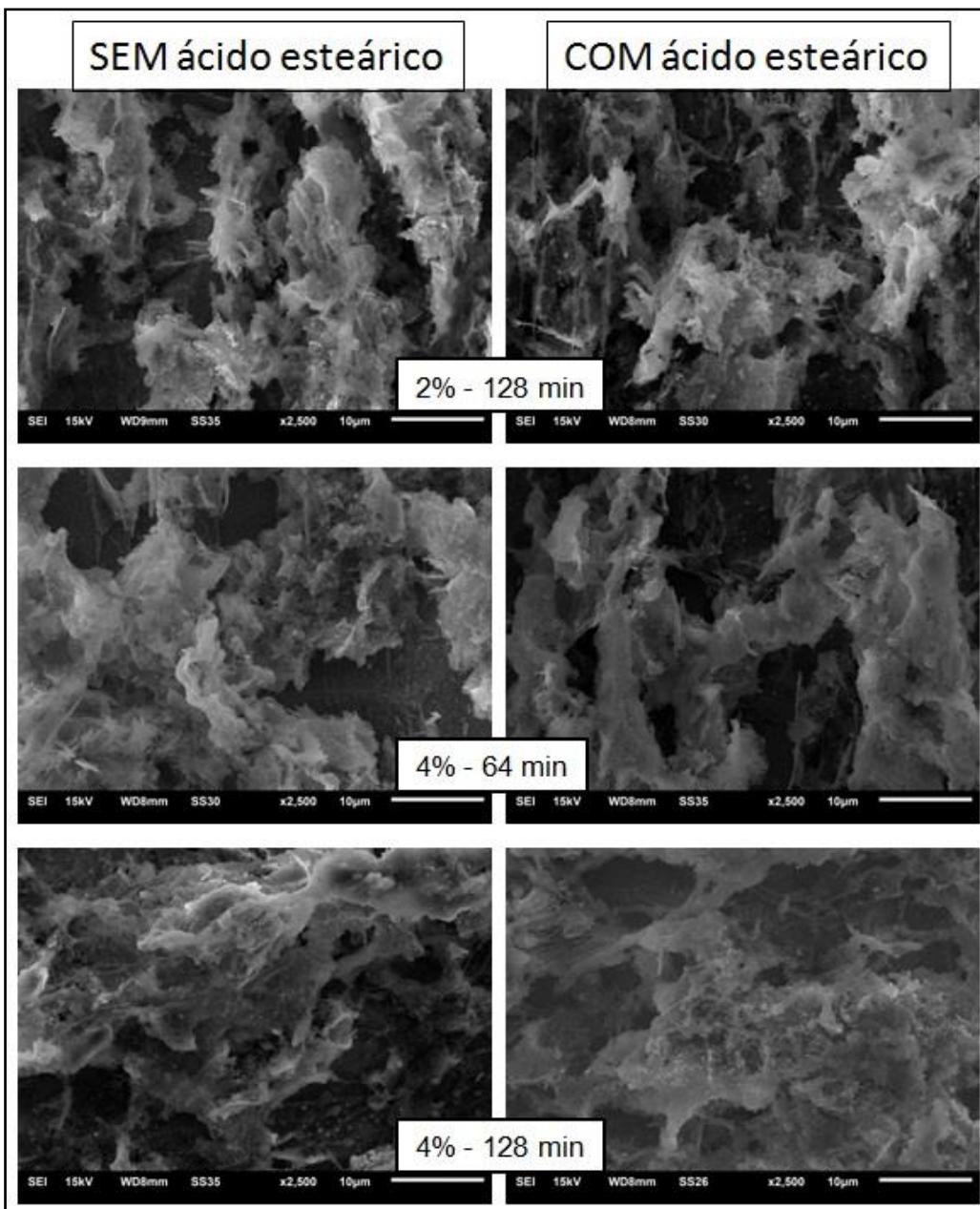


Figura 13: Micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura com magnificação de 2500X comparando, numa mesma amostra, regiões sem e com deposição de ácido esteárico para diferentes tempos e concentrações.

A funcionalização dos substratos por meio da deposição de um filme fino de ácido esteárico, como mostram as imagens, não gerou alterações perceptíveis na superfície, o que indica a manutenção da rugosidade obtida no processo de desbastamento químico. Havia receio que a deposição por *dip-coating* pudesse alterar a topografia da amostra, recobrindo as estruturas. Percebe-se que a deposição por imersão proporcionou um recobrimento de baixa espessura e que o ácido esteárico não causou modificações perceptíveis na superfície.

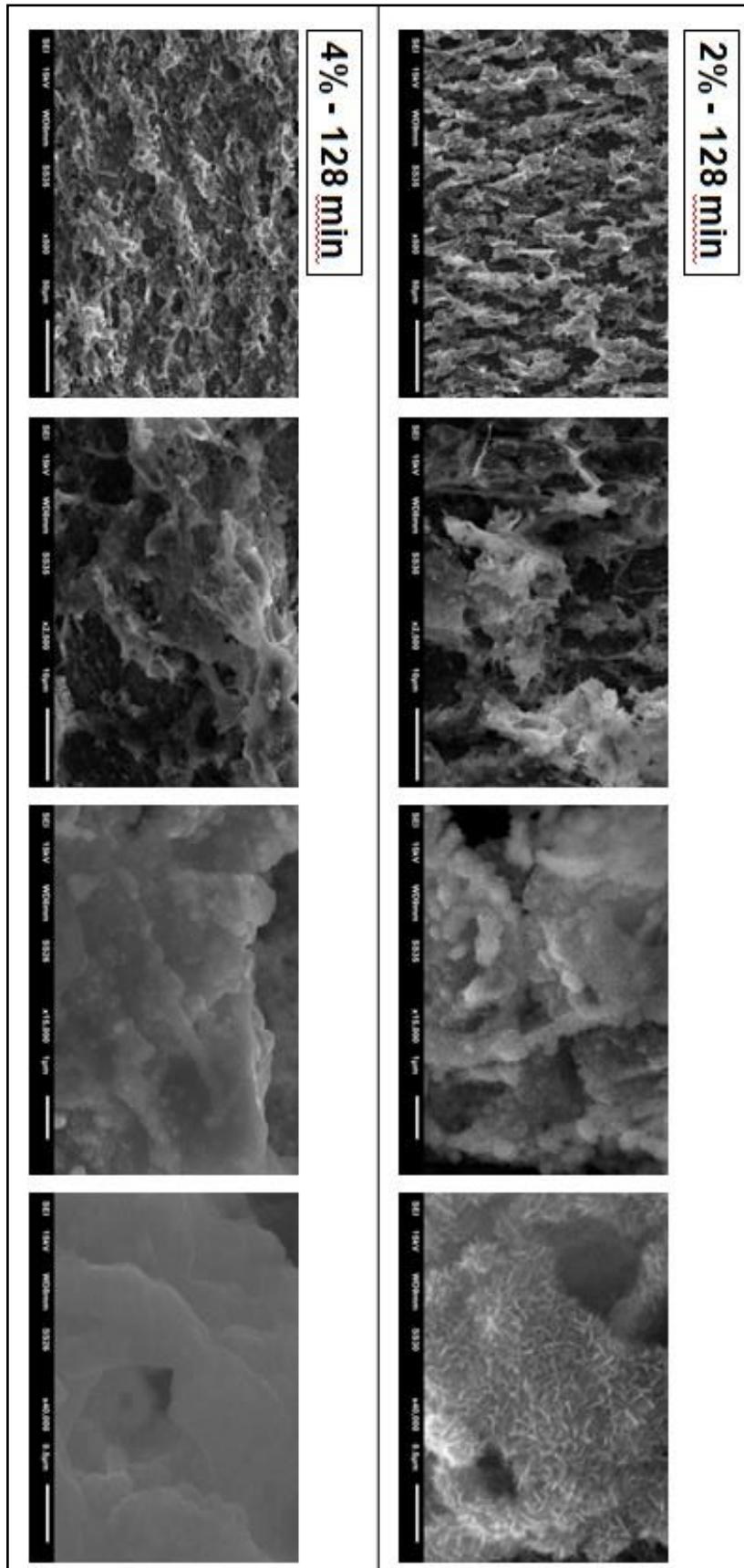


Figura 14: Micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura em magnificações crescentes para duas amostras desbastadas quimicamente durante o mesmo período de 128 minutos sob diferentes concentrações de solução de  $\text{HNO}_3$ . 500x: (a) e (e); 2500x: (b) e (f); 15000x (c) e (g); 40000x: (d) e (h).

A figura 14 mostra imagens de MEV com sucessivas ampliações sobre as superfícies desbastadas com as concentrações de 2% e 4% de HNO<sub>3</sub> para o tempo de 128 minutos. As figuras “a)” e “e)” apresentam a formação de estruturas aleatoriamente distribuídas sobre a superfície. Nota-se uma direção preferencial de formação das estruturas na figura “a)”, o que não parece existir no perfil da figura “e)”. As estruturas formadas possuem uma dimensão da ordem de 10 micrômetros e é possível observar a formação de várias reentrâncias de dimensões de ordem menor nas imagens “b)” e “f)”.

À medida que se ampliam as imagens é possível observar a formação de estruturas de ordem menor, micrométricas, imagens “c)” e “g)” e nanométricas, imagem “d)”. Não se observou a formação de estruturas nanométricas para a concentração de 4%, imagem “h)”. As estruturas micrométricas apresentam forma flocular, enquanto que as nanométricas são cilindros alongados de orientação aleatória.

Nas imagens das superfícies tratadas com solução a 2% em maiores aproximações, há presença simultânea de estruturas das escalas micro- e nanométrica, sendo que estas estão distribuídas uniformemente sobre as estruturas micrométricas. As estruturas nanométricas podem dar um incremento significativo na área da superfície, contribuindo para o caráter super-hidrofóbico. Infelizmente, como se verá a seguir, a técnica de caracterização por ILB é incapaz de resolver essas estruturas e logo sua contribuição para a topografia não será quantificada.

Conclui-se que foi obtida uma estrutura superficial hierárquica, característica favorável à potencialização das propriedades intrínsecas do material, como a hidrofobicidade. A presença de estruturas da ordem nanométrica propõe que o valor da área superficial das amostras é ainda maior que o obtido através da análise por Interferometria de Luz Branca, já que esse método não é tão eficiente em registrar estruturas nessa escala.

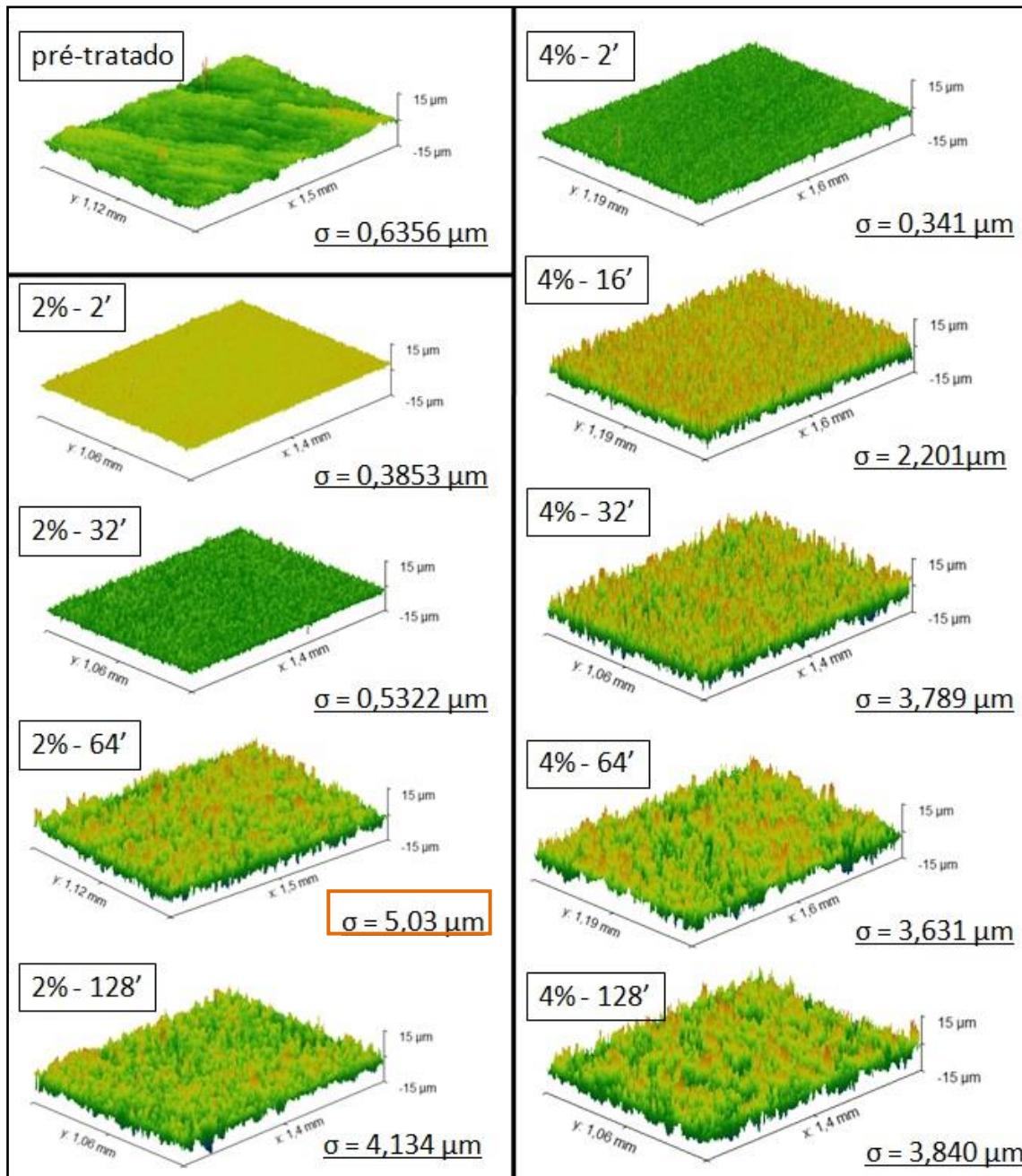


Figura 15: Perfil topográfico das amostras em sequência crescente de tempo para as concentrações de solução de HNO<sub>3</sub> de 2% e 4%, gerado através da análise por Interferometria de Luz Branca. Acompanha cada imagem do perfil topográfico a rugosidade equivalente calculada pelo equipamento, sendo que o maior valor está em destaque.

As medidas de WLI permitem quantificar parâmetros estatísticos relevantes da superfície, tais como área, conforme equação (2.2.2), e rugosidade, conforme a equação (2.2.1), para posteriormente relacioná-los com a molhabilidade.

A figura 15 mostra o mapa tridimensional das superfícies metálicas desbastadas em tempos e concentrações de HNO<sub>3</sub> distintas. O perfil da superfície pré-tratada apresenta ondulações de ordem milimétrica. Também é

possível observar as ranhuras decorrentes do polimento. Nota-se, no tempo de 2 minutos, que a rugosidade em relação ao substrato pré-tratado diminui, sugerindo que o ataque com  $\text{HNO}_3$  tende a realizar um nivelamento superficial nos momentos iniciais.

A rugosidade parece aumentar gradativamente com o tempo de desbastamento para ambas as concentrações. O perfil superficial para todas as amostras medidas, exceto a pré-tratada, é uniforme e observa-se a formação das microestruturas sobre as superfícies. Como era de se esperar, a nanoestrutura observada no MEV não é resolvida pela técnica de WLI, pois se encontra abaixo do limite de resolução óptica.

Os perfis entre as concentrações parecem similares, com exceção do tempo de 32 minutos, onde é visível a diferença de textura.

Os dados e imagens obtidos por Interferometria de Luz Branca nos permitem observar de forma mais clara o aumento da rugosidade nas amostras com o passar do tempo e mostram-se de acordo com as hipóteses levantadas a partir das imagens de MEV. Os valores da rugosidade ( $\sigma$ ) parecem estabilizar a partir de determinado tempo, 64 min para solução a 2% e 32 min para solução a 4%, possivelmente devido ao desbastamento químico dos altos picos formados nos momentos anteriores do processo.

O aumento da rugosidade com a solução de concentração 2% apresenta um salto entre os minutos 32 e 64, atingindo neste último, o caráter mais rugoso percebido dentre todas as amostras obtidas para as duas concentrações.

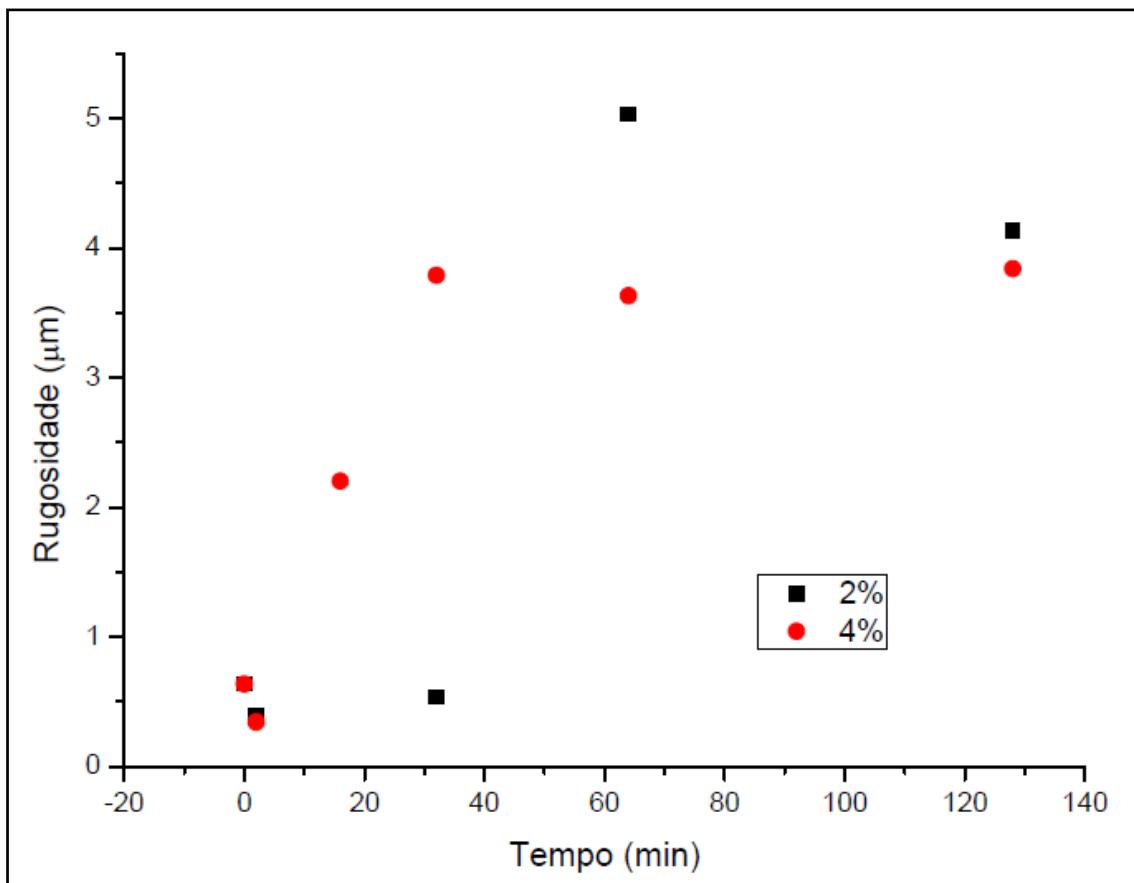


Figura 16: Gráfico de Rugosidade versus Tempo gerado a partir dos dados obtidos na análise por Interferometria de Luz Branca para as soluções de  $\text{HNO}_3$  com concentrações de 2% e 4%.

A figura 16 mostra um gráfico da rugosidade, medida diretamente do mapa topográfico do ensaio por WLI, conforme a equação (2.2.1), em função do tempo de desbastamento químico para ambas as concentrações.

O valor da rugosidade aumenta de modo mais intenso para os tempos iniciais de ataque químico chegando a um ponto de máximo em 32 minutos para a concentração a 4% e em 64 minutos para a concentração a 2%. Percebe-se depois disso uma propensão a estabilizar seu valor.

Os valores de rugosidade variam de 0,635  $\mu\text{m}$  a 5,03  $\mu\text{m}$  para a concentração de 2% e de 0,635  $\mu\text{m}$  a 4,058  $\mu\text{m}$  para a concentração de 4%. Para a concentração de 4% o aumento da rugosidade parece obedecer a uma curva logarítmica, ou de lei de potência, enquanto que para a concentração de 2% o crescimento efetivo da rugosidade parece ocorrer a partir de 32 minutos. O valor máximo de rugosidade para a concentração de 2% é 5,03  $\mu\text{m}$  para o tempo de 64 minutos e para a concentração de 4% é 3,840  $\mu\text{m}$  em 128 minutos. Esta diferença de rugosidade pode estar associada ao acréscimo de

área devido à presença das nanoestruturas nas amostras tratadas em concentração de 2%.

Também é evidente a redução da rugosidade do tempo 0 para o tempo 2 minutos, em ambas as concentrações, decorrente da suavização das estruturas superficiais geradas no pré-tratamento.

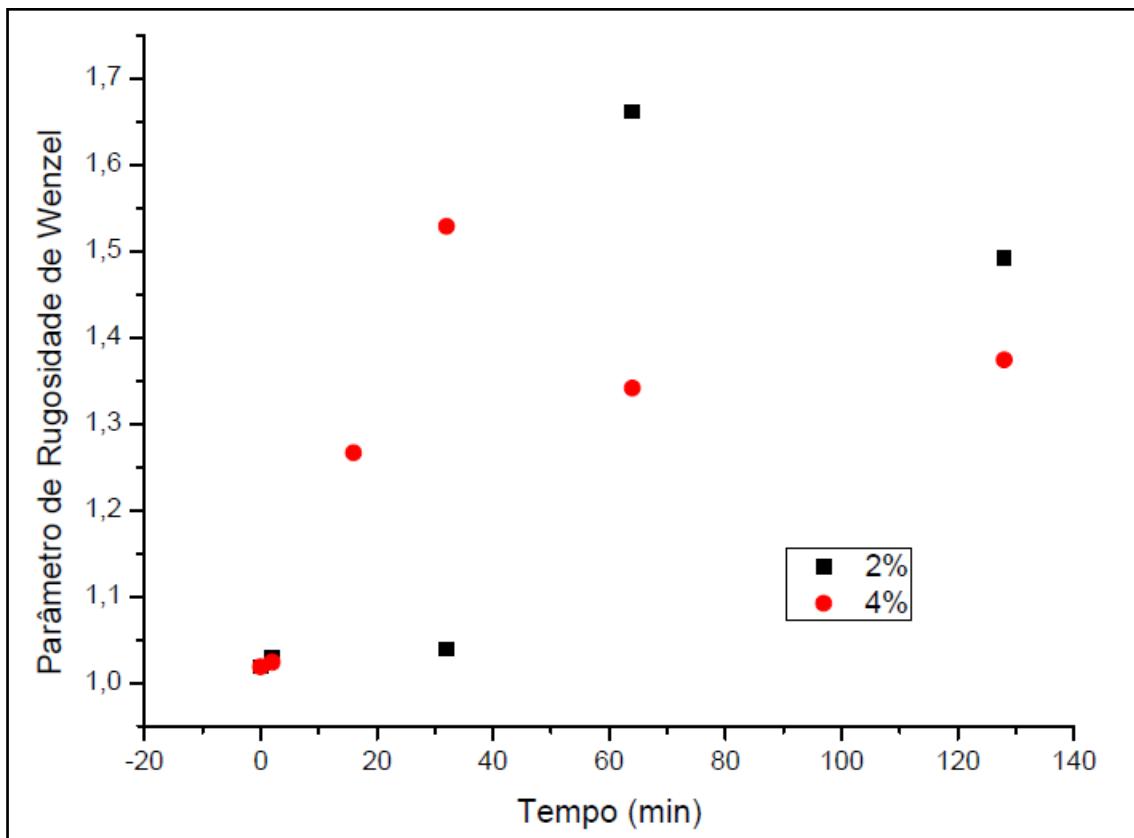


Figura 17: Gráfico de Parâmetro de Rugosidade de Wenzel versus Tempo gerado a partir dos dados obtidos na análise por Interferometria de Luz Branca para as soluções de  $\text{HNO}_3$  com concentrações de 2% e 4%.

O crescimento do Parâmetro de Rugosidade de Wenzel ( $rw$ ) em relação ao tempo é apresentado no gráfico da figura 17, sendo a razão entre a área superficial real e a área superficial projetada conforme descrito na equação 2.4.2. Os valores de  $rw$  foram obtidos diretamente do mapa tridimensional das medidas por WLI e parecem acompanhar os valores da rugosidade, ao menos em relação à forma do gráfico. No entanto, para a concentração de 4%, o valor máximo se encontra no tempo de 32 minutos, o que indica uma tendência de se obter valores maiores da área para os tempos intermediários logo após o crescimento abrupto da rugosidade. Espera-se assim que as áreas nesses tempos permitam um ângulo de contato maior conforme as equações 2.4.1 e 2.5.3. Os valores dos  $rw$  variaram de 1,02 a 1,66, lembrando que para a

concentração de 2%, os valores obtidos podem não representar a realidade dado a baixa resolução da técnica que não permitiu resolver as nanoestruturas.

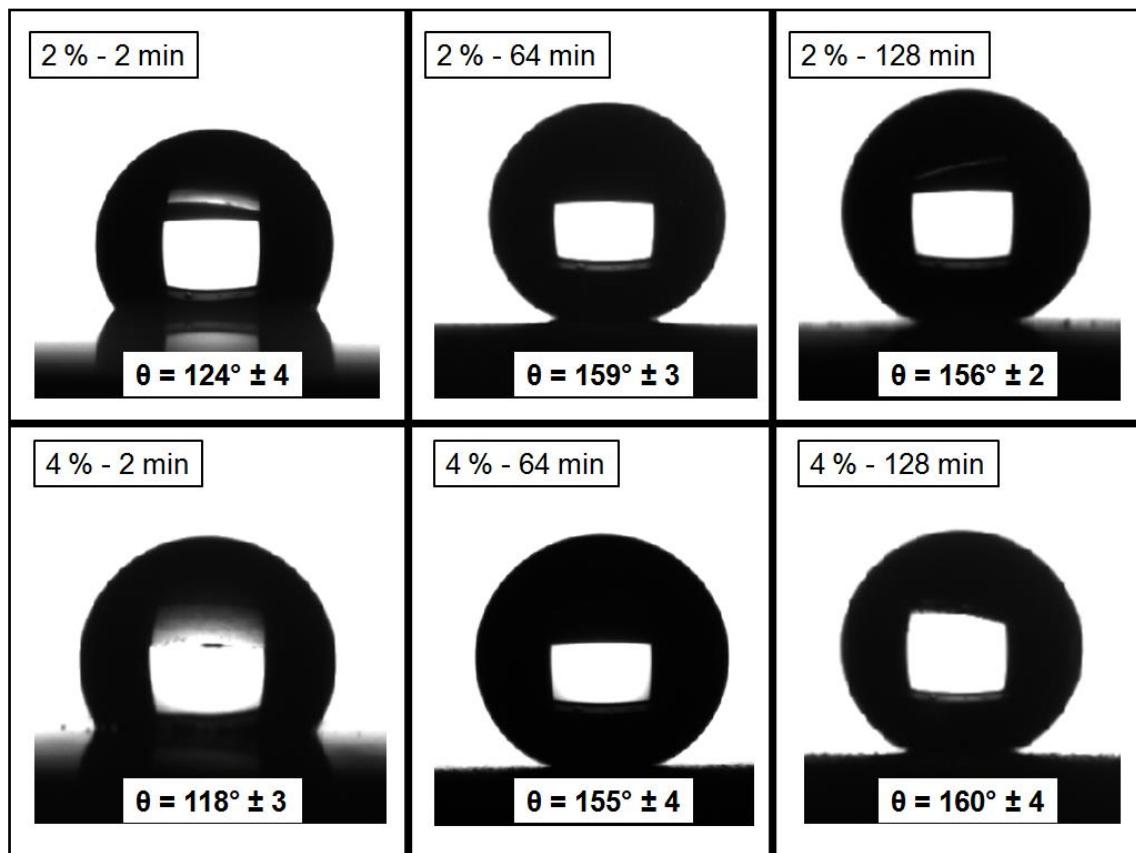


Figura 18: Fotografias de gotas d'água sobre as superfícies desbastadas quimicamente com soluções de  $\text{HNO}_3$  em concentrações de 2% e 4%, durante diferentes intervalos de tempo.

A figura 18 mostra as imagens da gota sobre o substrato em uma aferição de ângulo de contato pela técnica da Gota Séssil. É evidente o aumento do ângulo de contato para ambas as concentrações entre os tempos de 2 minutos e 64 minutos, enquanto que não parece haver variação significativa entre os valores do ângulo de contato entre os tempos de 64 e 128 minutos.

Sendo a alta rugosidade um fator que potencializa as características de molhabilidade do material, o aumento do ângulo de contato estático com o passar do tempo nos assegura que o caráter químico da superfície é hidrofóbico.

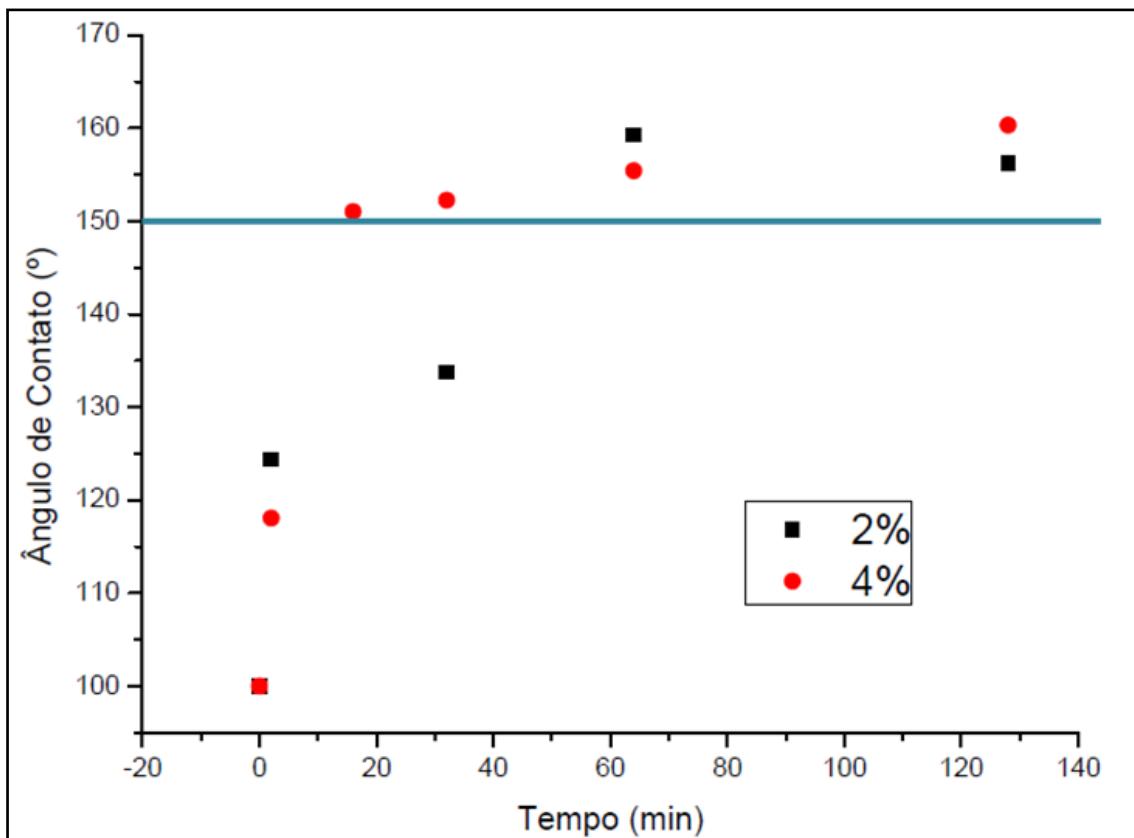


Figura 19: Gráfico de Ângulo de Contato versus Tempo gerado a partir dos dados obtidos no ensaio da Gota Sessil para as soluções de HNO<sub>3</sub> com concentrações de 2% e 4%. A linha azul representa o critério a partir do qual uma superfície é considerada super-hidrofóbica.

A figura 19 mostra o gráfico dos valores de ângulo de contato em relação aos tempos de desbastamento químico. Pode-se notar que o crescimento do ângulo de contato é abrupto nos primeiros minutos de processo de desbastamento para ambas as soluções e, ao alcançar valores em torno de 150°, tende a manter-se estável. A solução de HNO<sub>3</sub> a 4% parece atingir maiores valores de ângulo de contato em menores tempos, se comparada à solução a 2%. Esta última apresentou o valor máximo de 159° aos 64 minutos enquanto a primeira atingiu seu máximo, 160°, apenas aos 128 min. Os valores apresentados indicam que existem seis amostras potencialmente super-hidrofóbicas ( $\theta > 150^\circ$ ) e condizem com aumento de rugosidade e do Parâmetro de Rugosidade de Wenzel, como era esperado.

Os valores de ângulo de contato variaram entre 100° e 159°, para a solução a 2% e entre 100° e 160° para a solução a 4%.

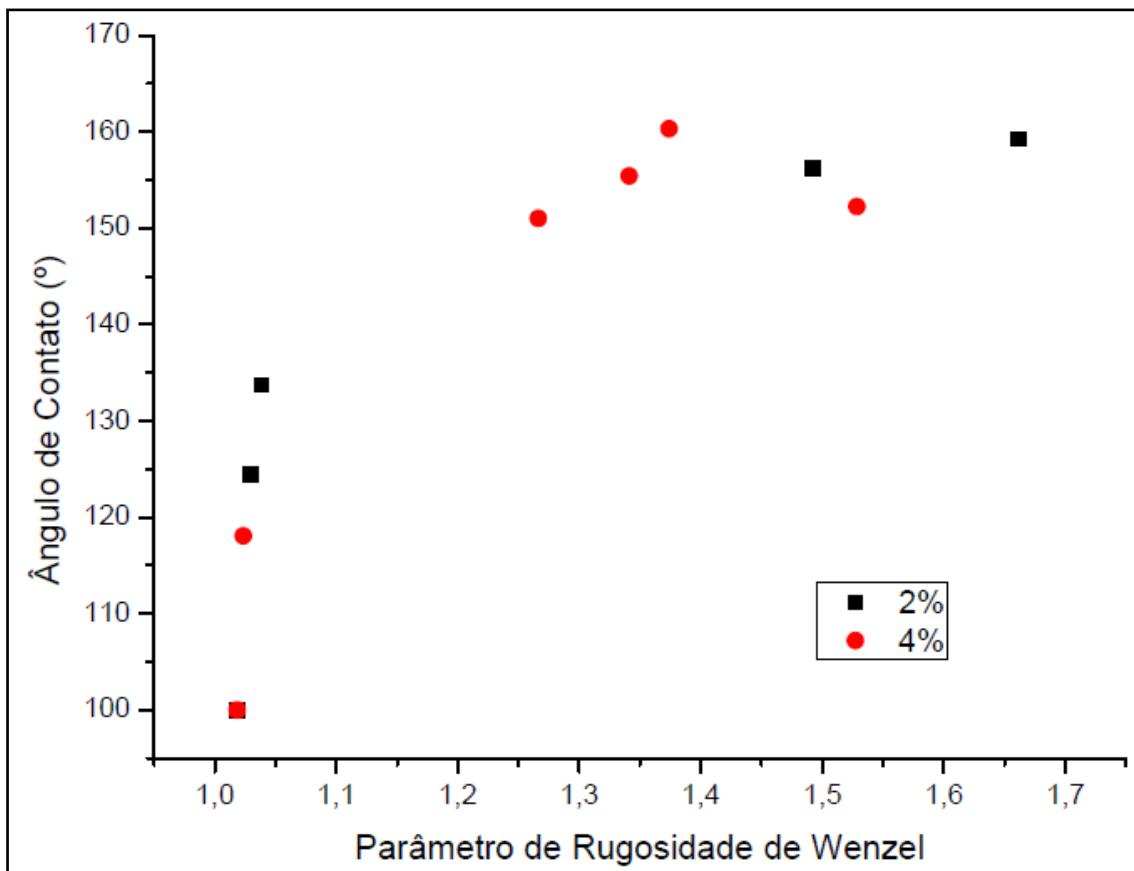


Figura 20: Gráfico de Ângulo de Contato versus Parâmetro de Rugosidade de Wenzel gerado a partir do cruzamento dos dados obtidos no ensaio da Gota Sessil e na análise por Interferometria de Luz Branca para as soluções de  $\text{HNO}_3$  com concentrações de 2% e 4%.

A figura 20 apresenta o gráfico do aumento do Ângulo de Contato em relação ao aumento da área superficial e, consequentemente, ao Parâmetro de Rugosidade de Wenzel, tendência esperada para uma superfície com caráter químico hidrofóbico.

Em acordo com os resultados obtidos para as variações de rugosidade e área superficial, os valores dos ângulos de contato crescem de maneira mais acintosa para os valores menores do  $rw$  alcançando um patamar estável para valores de  $rw$  acima de 1,2. Neste intervalo todas as amostras se apresentam potencialmente super-hidrofóbicas, dado que os valores dos ângulos de contato se encontram acima de  $150^\circ$ .

## 6 DISCUSSÃO

A molhabilidade parece variar conforme a rugosidade e o  $r_w$ , indicando que a tensão superficial decorrente do caráter químico da superfície da amostra não apresentou variações significativas. A princípio, uma variação da tensão superficial alteraria o ângulo de contato de Young proveniente pelas equações 2.4.1 e 2.5.3, podendo resultar em uma discrepância do ângulo de contato aferido em relação à topografia. Isso indica a reprodutibilidade no processo de funcionalização.

Analizando os gráficos da variação da rugosidade e de  $r_w$  em função do tempo, para ambas as concentrações, pode-se concluir que o processo de desbastamento é mais intenso para os tempos iniciais e, a partir de certo momento, ele parece reproduzir estruturas já formadas, mantendo os valores desses parâmetros constantes. A topografia de uma determinada superfície sob processo de desbastamento químico pode ser uma propriedade intrínseca desta.

Os valores dos ângulos de contato para valores do  $r_w$  acima de 1,2 estão acima do ângulo mínimo necessário para a classificação super-hidrofóbica. Infelizmente não foi possível realizar medidas de histerese para a classificação dinâmica da super-hidrofobicidade. Pode-se dizer, no entanto, que o processo de desbastamento químico com  $HNO_3$  para as duas concentrações, no intuito de gerar superfícies super-hidrofóbicas, foi bem sucedido pela classificação estática da super-hidrofobicidade.

Apesar do tempo de 64 minutos para a concentração de 2% apresentar o maior valor de rugosidade e possuir a maior área superficial, e apesar desta concentração apresentar claramente nanoestruturas nas imagens de MEV (o que significa uma área real ainda maior) esta amostra não se sobressaiu em relação ao valor do ângulo de contato. Para as amostras mais rugosas os valores de ângulo de contato foram similares dentro da margem de erro.

É plausível que todas as amostras de ambas as concentrações também apresentem nanoestruturas, mas para as amostras de 4 % a resolução da medida de MEV não tenha sido suficiente para resolver a topografia. Isto excluiria a influência da nanoestrutura na molhabilidade para este caso, já que

todas as amostras possuiriam estruturas nanométricas. Outra possibilidade é que a influência da nanoestrutura seja menor que a influência da microestrutura na molhabilidade. Isso iria contra as teorias de Cassie-Baxter e Barthlott para molhabilidade, dado que estruturas menores tendem a contribuir diretamente no aumento da área superficial real.

## 7 CONCLUSÕES

A etapa de desbastamento químico se mostrou eficiente devido ao aumento da rugosidade e da área superficial real das amostras conforme o aumento do tempo de duração do processo.

Não parece haver diferenças significativas no processo de desbastamento entre as concentrações distintas. O processo de desbastamento químico ocorre de forma mais intensa para tempos iniciais atingindo um patamar estável em tempos posteriores, permitindo a determinação de um tempo ideal de duração deste.

Observou-se que foi obtida uma estrutura superficial hierárquica para a concentração de 2%, característica favorável à super-hidrofobicidade, pois as nanoestruturas propiciam um acréscimo na área superficial.

O processo de desbastamento químico gerou um incremento na rugosidade de 4,395 micrômetros, e uma variação no  $rw$  de 0,6429, para solução a 2% e, para a solução a 4%, um incremento na rugosidade de 3,423 micrômetros e uma variação no  $rw$  de 0,51, atestando sua eficiência.

A variação do  $rw$  é semelhante com a variação da rugosidade, conforme o esperado.

Conclui-se que a deposição por imersão proporcionou um recobrimento de baixa espessura. Pode-se concluir também que o ácido esteárico não causou modificações perceptíveis através de ataque químico.

Sendo a alta rugosidade um fator que potencializa as características de molhabilidade do material, o aumento do ângulo de contato com a rugosidade nos assegura que o caráter químico da superfície é hidrofóbico e a conformidade do ângulo de contato com a rugosidade atesta a reproduzibilidade do processo de funcionalização.

Para rugosidades maiores, foram alcançados ângulos superiores a  $150^\circ$ , critério mínimo para a super-hidrofobicidade. Isso indica a eficácia do processo como um todo na confecção de superfícies super-repelentes de acordo com o critério estático.

## 8 ETAPAS FUTURAS

Caracterização das amostras por força atômica (AFM), a fim de melhor determinar a existência e a influência das nanoestruturas nas propriedades topográficas do material.

Realizar medidas de histerese, com o intuito de atestar a super-hidrofobicidade pelo critério dinâmico.

Caracterização química da superfície por XPS e Raman, com o intuito de analisar a reproduzibilidade da composição química do funcionalizante sobre a superfície da amostra.

Testar o processo de desbastamento químico em outros metais.

Testar novos funcionalizantes e aferir sua influência sobre a molhabilidade.

Testar as resistências mecânica e à corrosão, visando aplicação industrial.

## REFERÊNCIAS

- ASM INTERNATIONAL; ASM INTERNATIONAL. HANDBOOK COMMITTEE; ASM INTERNATIONAL. ALLOY PHASE DIAGRAM COMMITTEE. **Metals Handbook: Properties and selection.** ASM international, 1990, 1328 p.
- BANERJEE, S. **Simple derivation of Young, Wenzel and Cassie-Baxter equations and its interpretations.** arXiv preprint arXiv:0808.1460, 2008.
- BARTHLOTT, W. **Epidermal and seed surface characters of plants: systematic applicability and some evolutionary aspects.** Nordic Journal of Botany, v. 1, n. 3, 1981, p. 345-355.
- BIKERMANN, J. J. **The Surface Roughness and Contact Angle.** The Journal of Physical Chemistry, v. 54, n. 5, 1950, p. 653-658.
- CASSIE, A. B. D. **Contact angles.** Discussions of the Faraday society, v. 3, 1948, p. 11-16.
- CASSIE, A. B. D.; BAXTER, S. **Wettability of porous surfaces.** Transactions of the Faraday society, v. 40, 1944, p. 546-551.
- CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos.** Ed. Estúdio JI de Artes Gráficas S/C Ltda. São Paulo, SP, 1996.
- COLLINS, G. A.; HUTCHINGS, R.; TENDYS, J. **Plasma immersion ion implantation—the role of diffusion.** Surface and Coatings Technology, v. 59, n. 1-3, 1993, p. 267-273.
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores.** EdiPUCRS, 2007.
- FLORES-VIVIAN, I. et al. **Self-assembling particle-siloxane coatings for superhydrophobic concrete.** ACS applied materials & interfaces, v. 5, n. 24, p. 13284-13294, 2013.
- DE GENNES, P-G; BROCHARD-WYART, F; QUERE, D. **Capillarity and Wetting Phenomena: Drops. Bubbles, Pearls, Waves.** Springer Science & Business Media, 2004, 292 p.

- GUO, Z; LIU, W; SU, B. **Superhydrophobic surfaces: From natural to biomimetic to functional.** Journal of Colloid and Interface Science, n. 353, 2011, p 335-355.
- HUTCHINGS, I.; SHIPWAY, P. **Tribology: friction and wear of engineering materials.** 2 ed, Butterworth-Heinemann, 2017, 388 p.
- ISIMJAN, T. T.; WANG, T.; ROHANI, S. **A novel method to prepare superhydrophobic, UV resistance and anti-corrosion steel surface.** Chemical Engineering Journal, v. 210, p. 182-187, 2012.
- JARDIM, P. L. G. et al. **Determination of the Wenzel roughness parameter by the power spectral density of functional alumina surfaces.** Thin Solid Films, v. 606, 2016, p. 57-62.
- KUMAR, A. **Development of excellent water-repellent coatings for metallic and ceramic surfaces.** Mechanical and Intelligent Manufacturing Technologies (ICMIMT), International Conference on. IEEE, 2017. p. 11-15.
- LATTHE, S. S. et al. **A mechanically bendable superhydrophobic steel surface with self-cleaning and corrosion-resistant properties.** Journal of Materials Chemistry A, v. 3, n. 27, p. 14263-14271, 2015.
- LI, L.; BREEDVELD, V.; HESS, D. W. **Creation of superhydrophobic stainless steel surfaces by acid treatments and hydrophobic film deposition.** ACS applied materials & interfaces, v. 4, n. 9, p. 4549-4556, 2012.
- LV, D. et al. **Fabrication and corrosion resistance properties of superhydrophobic coatings on iron and steel substrates by creating micro-/nano-structures and modifying rough surfaces.** RSC Advances, v. 6, n. 96, p. 93419-93427, 2016.
- MICHELS, A. F. et al. **Adjustable (super) hydrophobicity by e-beam deposition of nanostructured PTFE on textured silicon surfaces.** Journal of materials science, v. 51, n. 3, p. 1316-1323, 2016.
- NOSONOVSKY, M.; BHUSHAN, B. **Multiscale dissipative mechanisms and hierarchical surfaces: friction, superhydrophobicity, and biomimetics.** Springer Science & Business Media, 2008, 277 p.

QU, M. et al. **Fabrication of Superhydrophobic Surfaces on Engineering Materials by a Solution-Immersion Process.** Advanced Functional Materials, v. 17, n. 4, p. 593-596, 2007.

RODRIGUES, L. M. et al. **Estudo da microestrutura e da microdureza dos aços 1020 e 1060.** Cadernos UniFOA, v. 9, n. 2 (Esp.), p. 39-44, 2017.

ROSSI, C. G. F. T. **Inibição à corrosão do aço AISI 1020, em meios ácido e salino, por tensoativos e substâncias nitrogenadas microemulsionados.** 2007. 163 f. Tese (Doutorado em Físico-Química; Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

WANG, Q. et al. **Fabrication of superhydrophobic surfaces on engineering material surfaces with stearic acid.** Applied Surface Science, v. 254, n. 7, p. 2009-2012, 2008.

WEI, Y.; HONGTAO, L.; WEI, Z. **Preparation of anti-corrosion superhydrophobic coatings by an Fe-based micro/nano composite electro-brush plating and blackening process.** RSC Advances, v. 5, n. 125, p. 103000-103012, 2015.

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

YUAN, Y.; LEE, T. R. **Contact angle and wetting properties.** Surface Science Techniques Springer Series, Springer Berlin Heidelberg, v 51, 2013. p. 3-34.

ZHU, J. et al. **Simple and green fabrication of a superhydrophobic surface by one-step immersion for continuous oil/water separation.** The Journal of Physical Chemistry A, v. 120, n. 28, p. 5617-5623, 2016.

<http://www.alfaconnection.pro.br/fisica/ondas/interferencia-difracao-e-polarizacao/interferencia/>, Acesso: 27/02/2018