

ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE RUGOSIDADE NA SUPER-HIDROFOBICIDADE DE REVESTIMENTOS DE NÍQUEL COM NANOTUBOS DE CARBONO

Jedaías Januário da Silva⁽¹⁾ (jedaia.januário@ufpe.br), Luan Omena Bernardi⁽²⁾ (luan.bernardi@ufpe.br),
Walter Leandro Cordeiro da Silva Filho⁽²⁾ (walter.leandro@ufpe.br), César Gabriel Branco⁽²⁾
(cesar.branco@ufpe.br), Magda Rosângela Santos Vieira⁽²⁾ (magda.vieira@ufpe.br)

⁽¹⁾ Universidade Federal de Pernambuco (UFPE); INTM

⁽²⁾ Universidade Federal de Pernambuco (UFPE); COMPOLAB-LBC

RESUMO: A baixa molhabilidade da superfície metálica está associada à sua topografia. A formação de uma rugosidade, associado a um agente redutor de energia de superfície contribuem para o caráter hidrofóbico. Ângulos de contato e de deslizamento $\geq 150^\circ$ e $\leq 5^\circ$, respectivamente, caracterizam a superfície como superhidrofóbica (SHF) e autolimpante. Entre as diversas metodologias de produção de superfícies SHF, se destaca a eletrodeposição por possuir boa aplicabilidade industrial e versatilidade e custo relativamente baixo. Neste estudo foram fabricados revestimentos a base de estearato de níquel e estearato de níquel com nanotubos de carbono por eletrodeposição sobre a liga de alumínio aeronáutico 7050. Os ângulos de contato e de deslizamento dos revestimentos alcançaram cerca de 155° e 1° , classificando as superfícies como super-hidrofóbicas e autolimpante. A topografia do revestimento foi analisada por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e análise elementar por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). Um estudo da rugosidade foi realizado por meio de Microscopia Confocal (MC). Valores de rugosidade analisados, Skewness (RS_{sk}) < 0 e Kurtosis (RS_{sku}) > 3 , sugeriram a formação de uma textura que minimiza o contato com a água e maximizar a interação com o ar, configurando o modelo de molhabilidade de Cassie-Baxter.

PALAVRAS-CHAVE: super-hidrofobicidade, eletrodeposição, rugosidade, skewness, kurtosis.

ANALYSIS OF THE INFLUENCE OF ROUGHNESS PARAMETERS ON THE SUPERHYDROPHOBICITY OF NICKEL COATINGS WITH CARBON NANOTUBES

ABSTRACT: The low wettability of a metallic surface is associated with its topography. The formation of roughness, combined with a surface energy reducing agent, contributes to the hydrophobic character. Contact and sliding angles $\geq 150^\circ$ and $\leq 5^\circ$, respectively, characterize the surface as superhydrophobic (SHF) and self-cleaning. Among the various methodologies for producing SHF surfaces, electrodeposition stands out due to its good industrial applicability, versatility, and relatively low cost. In this study, coatings based on nickel stearate and nickel stearate with carbon nanotubes were produced by electrodeposition on the 7050 aeronautical aluminum alloy. The contact and sliding angles of the coatings reached approximately 155° and 1° , respectively, classifying the surfaces as superhydrophobic and self-cleaning. The coating topography was analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM) and elemental analysis by Energy Dispersive Spectroscopy (EDS). A roughness study was carried out using Confocal Microscopy (CM). The roughness values analyzed, Skewness (RS_{sk}) < 0 and Kurtosis (RS_{sku}) > 3 , suggested the formation of a texture that minimizes contact with water and maximizes interaction with air, configuring the Cassie-Baxter wetting model.

KEYWORDS: Superhydrophobicity, electrodeposition, roughness, skewness, kurtosis.

1. INTRODUÇÃO

A natureza proporciona um extenso campo de pesquisa, acessível a todos para explorar e desfrutar de seus diversos benefícios. Um elemento crucial desse vasto laboratório é sua natureza interdisciplinar, abrangendo diversas áreas, tais como biologia, física, química, matemática, ciência dos materiais, entre outras (Ge-Zhang *et al.*, 2022; Guo *et al.*, 2023; Khan *et al.*, 2022).

A estrutura das folhas de lótus e sua habilidade de repelir a água têm sido objeto de estudos extensivos. O fenômeno relacionado à repelência da água pela superfície das folhas de lótus é conhecido como "Efeito Lótus", o qual resulta na capacidade de autolimpeza, permitindo que as folhas permaneçam limpas mesmo em ambientes poluídos que poderiam afetar o metabolismo da planta. Os cientistas que primeiro estudaram este fenômeno foram Barthlott e Christoph Neinhuis em 1997, ao observar o comportamento da espécie *Nelumbo nucifera*.

A estrutura microscópica das folhas de lótus é composta por pequenas saliências ou protuberâncias, as quais conferem à superfície uma textura rugosa. Associada a essa textura, encontra-se a presença de ceras hidrofóbicas na superfície das folhas, que contribuem para reduzir ainda mais a aderência da água. Além das folhas este efeito pode ser encontrado em penas de aves e insetos. Estudos têm sido desenvolvidos com o objetivo de produzir a propriedade super-hidrofóbica em diversas superfícies, para tal são conferidas as superfícies uma micro-nanoestrutura característica associado a um agente redutor de energia de superfície que pode ser um silano, ácido graxo ou até nanopartículas.

Uma superfície pode mostrar baixa capacidade de molhamento quando possui uma rugosidade em escala micro/nanométrica e está associada a um agente redutor da energia superficial. Os ângulos de contato (AC) e deslizamento (AD) são medidas-chave da molhabilidade superficial. Quando o AC é igual ou superior a 150° e o AD é igual ou inferior a 5°, as superfícies são classificadas como super-hidrofóbicas, conferindo-lhes a capacidade de repelir água e exibir características de autolimpeza (Barthlott e Neinhuis, 2016; Sotoudeh *et al.*, 2023).

As superfícies superhidrofóbicas têm diversas aplicações em diferentes áreas, devido às suas propriedades únicas de repelir a água. Na indústria automotiva, essas superfícies são utilizadas para revestimentos em vidros e carrocerias, proporcionando auto-limpeza e reduzindo a aderência de sujeira e detritos. Em equipamentos eletrônicos, como smartphones e tablets, as superfícies superhidrofóbicas ajudam a proteger os dispositivos contra danos causados por líquidos. Na indústria aeroespacial, essas superfícies são empregadas em revestimentos para proteger as aeronaves contra a corrosão e melhorar a eficiência aerodinâmica. (He e Guo, 2021; Meador, 2015) Além disso, em aplicações biomédicas, as superfícies superhidrofóbicas podem ser usadas para criar materiais anti-adesivos, reduzindo a formação de biofilmes bacterianos. (Zhang *et al.*, 2024) Esses exemplos

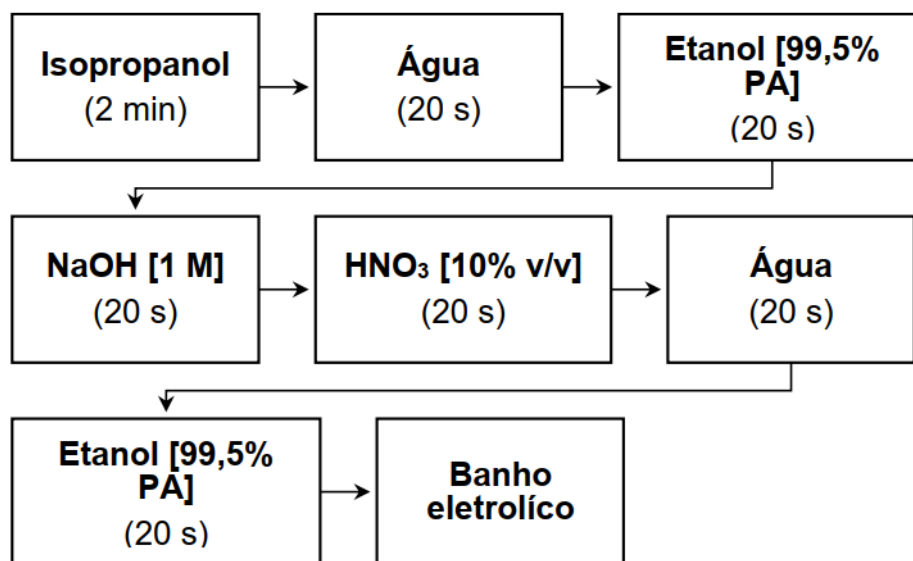
destacam a versatilidade e importância das superfícies superhidrofóbicas em diversas áreas tecnológicas e industriais.

Nesse cenário, o presente trabalho propõe o desenvolvimento eficiente e ágil de um revestimento super-hidrofóbico utilizando cloreto de níquel, ácido esteárico e nanotubos de carbono por meio do processo de eletrodeposição. O objetivo é realizar uma análise detalhada da morfologia e composição elementar da superfície resultante.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram confeccionados corpos de prova de liga de alumínio 7050. Posteriormente, as amostras foram submetidas a uma sequência de preparação superficial, incluindo etapas de lixamento (#600, #800 e #1000), limpeza e ativação da superfície por meio de NaOH e HNO₃, conforme a Figura 1.

FIGURA 1. Descrição da sequência de limpeza e ativação superficial.



Fonte: Autor (2024).

Para obter os revestimentos, foram utilizados dois banhos etanólicos: um contendo cloreto de níquel hexa-hidratado (NiCl₂.6H₂O) a uma concentração de 19 g/L e outro contendo ácido esteárico (C₁₈H₃₆O₂) a 28,4 g/L. É importante ressaltar que um desses banhos também continha nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTC) a uma concentração de 0,1 g/L. O primeiro banho foi denominado Al/Ni-Ae, enquanto o segundo foi chamado Al/Ni-Ae-NTC (Jena *et al.*, 2020; Xu *et al.*, 2016). Os revestimentos foram eletrodepositados conforme os valores de parâmetros listados na Tabela 1.

TABELA 1. Condições utilizadas para aplicação dos revestimentos.

Parâmetro	Eletrólitos Ni-Ae, Ni-Ae-NTC
Temperatura [°C]	25º ± 5
Tempo [min]	5
Distância entre eletrodos [mm]	15
Tensão (CC) [v]	30

Fonte: Autor (2024).

Em seguida as superfícies foram analisadas por meio de microscopia eletrônica de varredura, molhabilidade, parâmetros de rugosidade obtidos através de microscopia confocal e análise elementar.

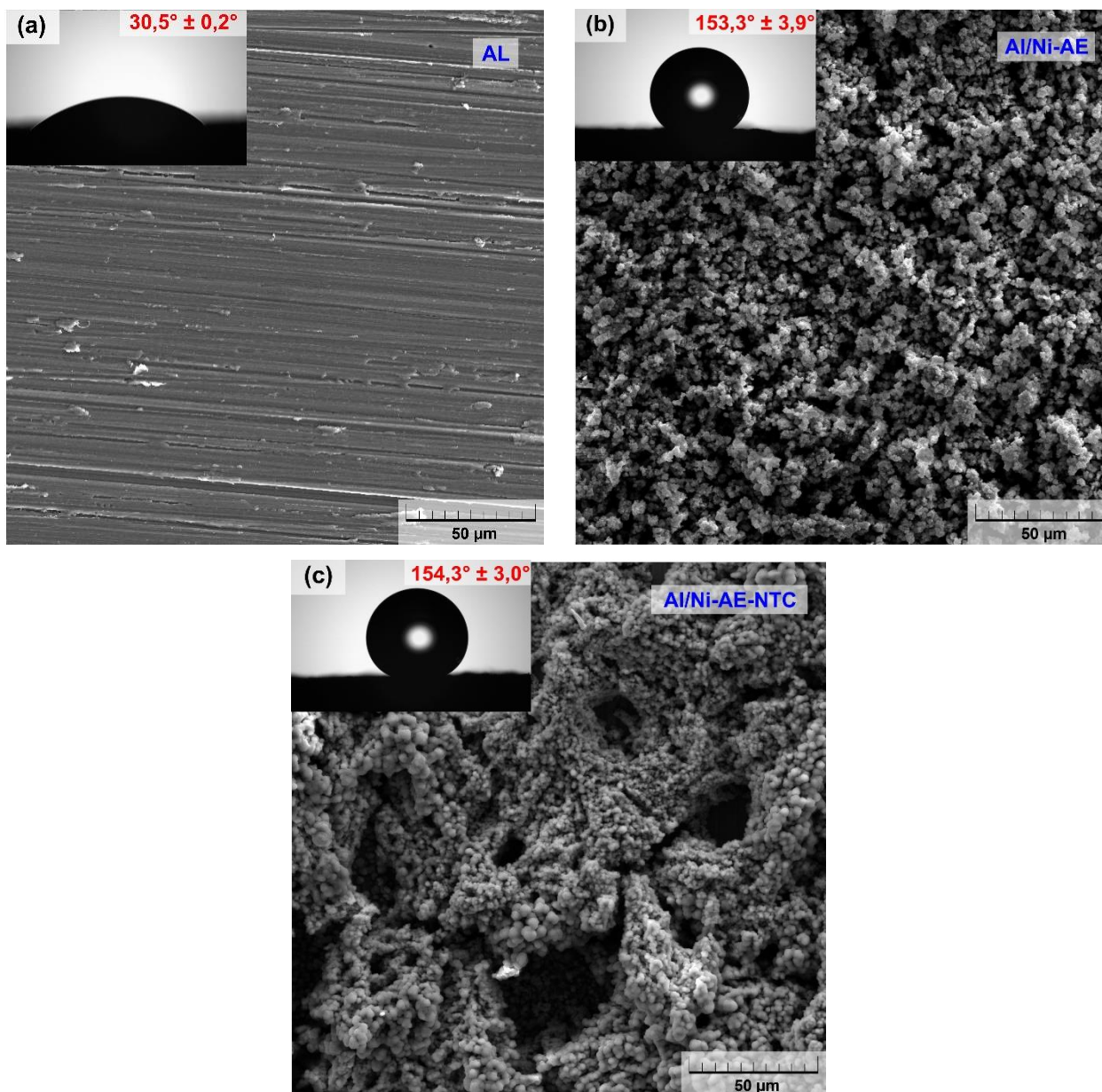
3. RESULTADOS

A seguir, serão apresentados os resultados obtidos por meio da eletrodeposição das condições mencionadas previamente

A Figura 2 apresenta as imagens ampliadas obtidas pela técnica de MEV para todas as condições estudadas, juntamente com seus respectivos ângulos de contato. A Figura 2 (a) mostra as marcas paralelas de lixamento no substrato de alumínio antes do processo de eletrodeposição; o baixo ângulo de contato é típico de metais devido à sua alta energia superficial.

Por outro lado, nas Figuras 2 (b) e (c), não são mais observados os riscos, indicando a deposição de um revestimento. As condições Al/Ni-AE e Al/Ni-AE-NTC apresentam-se como um revestimento rugoso e poroso, com uma morfologia semelhante a nuvens em escala micrométrica e ângulos de contato superiores a 150°, com ângulos de deslizamento inferiores a 1°, sugerindo um comportamento semelhante ao modelo de Cassie-Baxter. É perceptível a diferença micrométrica estrutural da condição Al/Ni-AE-NTC, certamente a presença de nanotubos de carbono na solução alterou o mecanismo de crescimento do revestimento, tornando-o mais denso e compacto em relação ao Al/Ni-AE. (Miller *et al.*, 2021; Shen *et al.*, 2019)

FIGURA 2. Ampliações das condições (a) Al, (b) Al/Ni-Ae e (c) Al/Ni-Ae-NTC.



Fonte: Autor (2024).

A rugosidade superficial média dos revestimentos é significativamente superior que o substrato de alumínio, indicando uma topografia irregular e desejável para promover super-hidrofobicidade. Os parâmetros RSsk e RSku descrevem a distribuição da altura das irregularidades em uma superfície. O RSsk, também conhecido como Skewness da rugosidade, avalia a assimetria da distribuição das alturas do perfil em relação ao plano médio: valores positivos indicam a predominância de picos, enquanto valores negativos apontam para a predominância de vales na superfície (Gadelmawla *et al.*, 2002; Khaskhoussi *et al.*, 2021). Ambas as condições eletrodepositadas apresentaram

valores negativos, sugerindo a predominância de vales na superfície, o que pode contribuir para a hidrofobicidade, pois as cavidades têm a capacidade de aprisionar o ar e reduzir o contato com a água.

O R_{Sku}, também denominado Kurtosis, examina o achatamento da distribuição. Valores de R_{Sku} maiores que 3 indicam picos mais acentuados e vales mais profundos, enquanto valores menores que 3 apontam para uma distribuição mais suavizada e com diâmetros maiores (Gadelmawla *et al.*, 2002; Lu *et al.*, 2023). Esses resultados foram observados em ambos os revestimentos.

Portanto, a combinação de R_{Ssk} < 0 e R_{Sku} > 3 para as condições estudadas sugere a formação de uma textura que tende a minimizar o contato com a água e maximizar a interação com o ar. Assim, espera-se que as condições Al/Ni-Ae e Al/Ni-Ae-NTC, que satisfazem os critérios de R_{Ssk} < 0 e R_{Sku} > 3, demonstrem um caráter super-hidrofóbico. Todos os valores dos parâmetros mencionados acima estão apresentados na Tabela 2.

TABELA 2. Valores dos parâmetros de rugosidade obtidos por MC.

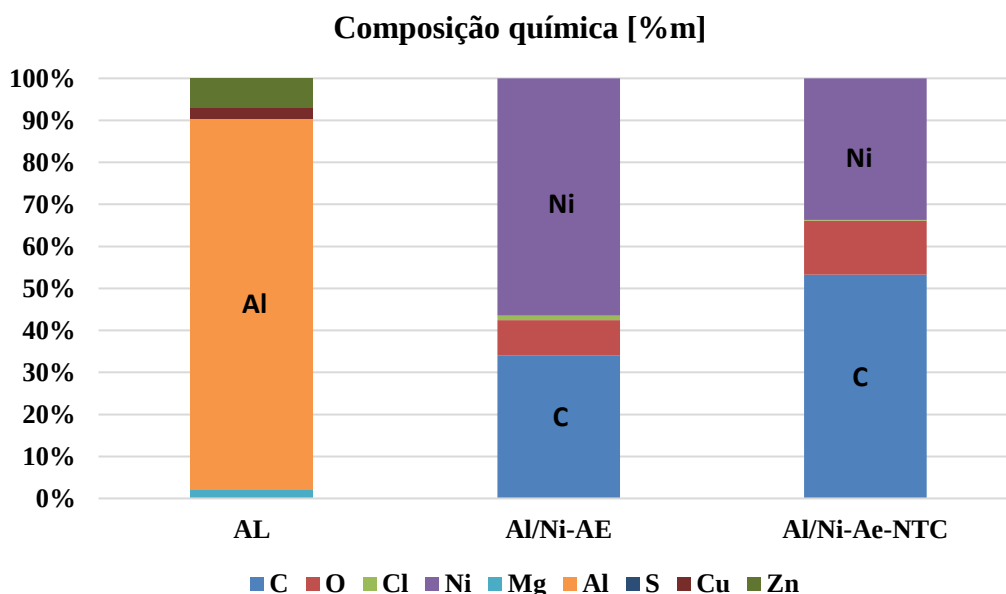
Condição	R _{Sa}	R _{Ssk}	R _{Sku}
Al	0,302	-0,093	2,880
Al/Ni-Ae	23,529	-1,103	4,062
Al/Ni-Ae-NTC	28,737	-1,943	8,726

Fonte: Autor (2024).

A análise da composição das condições de deposição foi realizada por meio da técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Os resultados exibidos na Figura 3 evidenciaram a presença de níquel nas condições Al/Ni-AE e Al/Ni-AE-NTC. Esses resultados corroboram com a composição dos reagentes utilizados durante o processo de eletrodeposição, validando a incorporação desse elemento nos revestimentos.

Além disso, o substrato de alumínio aeronáutico apresentou um pico significativo de Al, porém após as eletrodeposições, esse pico desapareceu, indicando que o revestimento foi depositado ao longo da superfície. Ficou evidenciado também a presença do elemento níquel confirmando que houve incorporação desse metal por meio do processo de redução do Ni⁺² sobre o substrato. Adicionalmente, as condições Al/Ni-AE e Al/Ni-AE-NTC mostraram maior quantidade do elemento carbono, provenientes do ácido esteárico, sugerindo a formação de aglomerados de estearato de níquel que atuam como agentes redutores de energia de superfície e contribuíram para o aumento do ângulo de contato. (Jena *et al.*, 2020).

FIGURA 3. Composição elementar das condições obtidas.



Fonte: Autor (2024).

4. CONCLUSÕES

Revestimentos superhidrofóbicos de estearato de níquel e nanotubos de carbono foram eficazmente desenvolvidos por eletrodeposição, formando estruturas hierárquicas que promovem super-hidrofobicidade.

Análises mostraram que as superfícies possuem predominância de vales ($RS_{sk} < 0$) e picos pontiagudos ($RS_{ku} > 3$), resultando em uma topografia capaz de aprisionar ar nas cavidades, semelhante ao modelo proposto por Cassie-Baxter, resultando em ângulos de contato $> 150^\circ$ e ângulos de deslizamento $< 5^\circ$.

A presença de níquel, cloro, carbono e oxigênio foi confirmada, validando a composição esperada dos revestimentos.

A eletrodeposição demonstrou ser uma técnica eficiente, versátil e de baixo custo, com potencial para aplicações industriais que exijam superfícies superhidrofóbicas, como na indústria aeroespacial e eletrônica.

DECLARAÇÃO DE RESPONSABILIDADE

Os autores são os únicos responsáveis por este trabalho.

REFERÊNCIAS

- BARTHLOTT, W.; MAIL, M.; NEINHUIS, C. Superhydrophobic hierarchically structured surfaces in biology: evolution, structural principles and biomimetic applications. *Philosophical Transactions A.*, v. 374, p. 1-41, 2016.
- GADELMAWLA, E.S.; KOURA, M. M.; MAKSOUD, T. M. A.; ELEWA, I. M.; SOLIMAN, H. H. Roughness parameters. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 123, p. 133-145, 2002.
- GE-ZHANG, S.; CAI, T.; YANG, H.; DING, Y.; SONG, M. Biology and nature: Bionic superhydrophobic surface and principle. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, v. 10, p. 1-19, 2022.
- GUO, Y.; LI, C.; LI, X.; XU, H.; CHEN, W.; FANG, K.; ZHANG, L.; LI, R.; XIE, R. Fabrication of superhydrophobic cotton fabric with multiple durability and wearing comfort via an environmentally friendly spraying method. *Industrial Crops and Products*, v. 194, p. 116359, 2023.
- HE, H.; GUO, Z. Superhydrophobic materials used for anti-icing Theory, application, and development. *iScience*, v. 24, p. 1-40, 2021.
- JENA, G.; THINAHARAN, C.; GEORGE, R. P.; PHILIP, J. Robust nickel-reduced graphene oxide-myristic acid superhydrophobic coating on carbon steel using electrochemical codeposition and its corrosion resistance. *Surface and Coatings Technology*, v. 397, p. 125942, 2020.
- KHAN, M. Z.; MILITKY, J.; PETRU, M.; TOMKOVÁ, B.; ALI, A.; TÖREN, E.; PERVEEN, S. 2022. Recent advances in superhydrophobic surfaces for practical applications: A review. *European Polymer Journal*, v. 178, p. 111481, 2022.
- KHASKHOUSI, A.; CALABRESE, L.; PATANÉ, S.; PROVERBIO, E. Effect of chemical surface texturing on the superhydrophobic behavior of micro–nano-roughened AA6082 surfaces. *Materials*, v. 14, p. 1-18, 2021.
- LU, S.; LU, L.; HU, L.; WANG, X. A numerical investigation of droplet bouncing behaviors on the superhydrophobic surfaces with different micro-structures. *Case Studies in Thermal Engineering*, v. 43, p. 102728, 2023.
- MEADOR, M. A. Taking nanotechnology to new heights: The potential impact on future aerospace vehicles. *MRS Bulletin*, v. 40, p. 815-821, 2015.
- MILLER, R.; HU, S.; WEAMIE, S.; NAAME, S.; KIAZOLU, D. Superhydrophobic Coating Fabrication for Metal Protection Based on Electrodeposition Application: A Review. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, v. 9, p. 68-104, 2021.
- SHEN, L. FAN, M.; QIU, M.; JIANG, W.; WANG, Z. Superhydrophobic nickel coating fabricated by scanning electrodeposition. *Applied Surface Science*, v. 483, p. 706-712, 2019.

SOTOUDEH, F.; MOUSAVI, S. M.; KARIMI, N.; LEE, B. J.; ABOLFAZLI-ESFAHINI, J.; MANSHADI, M. K. D. Natural and synthetic superhydrophobic surfaces: A review of the fundamentals, structures, and applications. *Alexandria Engineering Journal*, v. 68, p. 587-609, 2023.

XU, N.; SARKAR, D. K.; CHEN, X-G.; TONG, W. P. Corrosion performance of superhydrophobic nickel stearate/nickel hydroxide thin films on aluminum alloy by a simple one-step electrodeposition process. *Surface & Coatings Technology*, v. 302, p. 173-184, 2016.

AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de expressar nossos sinceros agradecimentos aos seguintes órgãos e laboratórios pelo apoio e financiamento de infraestrutura que tornaram este trabalho possível: FINEP, CAPES, CNPq, FACEPE PROPESQI-UFPE, LBC-COMPOLAB/UFPE, LITPEG/UFPE e INTM/UFPE. Suas contribuições foram fundamentais para o desenvolvimento e realização deste estudo.