

Estudo preliminar do processo de anodização de alumínio com licor pirolenhoso em modos galvanostático e potenciostático pela técnica de *Hard Anodization*

Preliminary study of the anodizing process of aluminum with pyrolygny liquor in galvanostatic and potentiostatic modes using the *Hard Anodization* technique

Ramon do Amaral¹, Sandra Raquel Kunst¹ , Luana Góes Soares¹ , Eduardo Luis Schneider² ,
Ângela Beatrice Dewes Moura¹ , Cláudia Trindade Oliveira¹ , Luciane Taís Führ¹ 

¹Universidade Feevale, Instituto de Ciências Criativas e Tecnológicas. Rod. RS239, 2755, Vila Nova, Novo Hamburgo, RS, Brasil.

²Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Av. Bento Gonçalves, 9500, Agronomia, 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil.

e-mail: ramon-amaral@hotmail.com, tessaro.sandra@gmail.com, lugoes.soares@gmail.com, prof.eduardo@ufrgs.br, angelabm@gmail.com, cto@feevale.br, luciane.fuhr@gmail.com

RESUMO

A técnica de *Hard Anodization* foi desenvolvida para otimizar o processo de anodização porosa de alumínio, gerando altas taxas de anodização, com crescimento acelerado e organizado da camada de óxido aliando altas tensões aplicadas no processo com eletrólitos em baixa temperatura. Já o licor pirolenhoso é um produto conhecido no meio agrícola, sendo uma mistura de compostos orgânicos líquidos derivados da condensação da fumaça da produção de carvão vegetal. Assim, o objetivo deste estudo é avaliar a viabilidade técnica do uso do licor pirolenhoso como eletrólito de anodização para alumínio por meio de *Hard Anodization*. Foram definidos os parâmetros de anodização (tempo, temperatura, tensão e densidade de corrente) adequados a *Hard Anodization*, em eletrólito de licor pirolenhoso e comparado ao ácido acético 1%. Os testes eletroquímicos foram conduzidos em modo galvanostático e potenciostático. As amostras foram avaliadas morfológicamente, por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia ótica, e por suas características de molhabilidade. Os resultados mostraram que o licor pirolenhoso é capaz de anodizar alumínio, em baixas velocidades de crescimento de óxido, e que o melhor modo de anodização foi o galvanostático. Nas condições de processo utilizadas, o ácido acético comportou-se como eletrólito de eletropolimento para o alumínio.

Palavras-chave: Alumínio; Licor pirolenhoso; *Hard Anodization*.

ABSTRACT

The Hard Anodization technique was developed to optimize the porous aluminum anodizing process, generating high anodization rates, with accelerated and organized growth of the oxide layer, combining high voltages applied in the process with electrolytes at low temperature. The pyrolygneous liquor is a well-known product in the agricultural environment, being a mixture of liquid organic compounds derived from the condensation of smoke from charcoal production. Thus, the aim of this study is to evaluate the technical feasibility of using pyrolygneous liquor as an anodizing electrolyte for aluminum using Hard Anodization. The anodizing parameters were defined (time, temperature, voltage and current density) suitable for Hard Anodization in pyrolygneous liquor electrolyte and compared to 1% acetic acid. Electrochemical tests were conducted in galvanostatic and potentiostatic mode. The samples were evaluated morphologically, by scanning electron microscopy (SEM) and optical microscopy, and for their wettability characteristics. The results showed that the pyrolygneous liquor is capable of anodizing aluminum at low oxide growth rates, and that the best anodizing mode was galvanostatic. Under the process conditions used, acetic acid behaved as an electropolishing electrolyte for aluminum.

Keywords: Aluminum; Pyrolygneous liquor; Hard Anodization.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, o setor carvoeiro no Rio Grande do Sul é responsável por 1% da produção nacional do carvão e esta fatia corresponde a 75,9 mil hectares de terras plantadas de acácia negra para esta finalidade [1]. Sendo assim, o setor é uma importante fonte de renda para muitas famílias do estado. A produção de carvão, por sua vez, consiste na queima parcial da lenha de acácia negra gerando fumaça, que agride o meio ambiente [2].

Quando essa fumaça proveniente da queima do carvão é condensada, se forma o licor pirolenhoso [3]. O licor pirolenhoso ou extrato pirolenhoso é um composto orgânico, subproduto da pirólise de madeira para a obtenção do carvão vegetal [4]. O estado do Rio Grande do Sul é o que mais planta acácia negra para esta finalidade no Brasil, tendo grande importância econômica a diversas famílias que dependem dessa atividade [1]. Porém, não há relatos de aplicações do licor na indústria de base tecnológica. Isso possibilita que o descarte do licor pirolenhoso possa ser feito de forma mais simples quando comparado a insumos da indústria galvânica, por exemplo.

O Alumínio, por sua vez, é um metal leve e muito importante economicamente, pois é muito utilizado na indústria. Suas propriedades mecânicas como a resistência a corrosão, ductilidade, condutividade térmica e elétrica [5], fazem do alumínio um material com grande aplicação e por essa razão muitos estudos para melhorar suas propriedades são feitos. Como exemplo, para a indústria automobilística a liga de alumínio com silício é muito utilizada por apresentar uma grande resistência mecânica e reduzido peso. Já, para a obtenção de uma liga com dureza maior, a adição de manganês e magnésio se torna uma boa alternativa. Atualmente a indústria naval utiliza amplamente as ligas com magnésio [6, 7]. No setor tecnológico, o alumínio aparece com um potencial muito grande, com pastas e pós provenientes da moagem ou atomização do metal, sendo utilizado para siderurgia, indústrias químicas, resinas e até pigmentos [6, 7]. Já a liga de alumínio 6061 se destaca pela inclusão de teores de cobre à liga, conferindo maiores níveis de resistência mecânica ao material, que apresenta dureza de 90–105 HB, aumentando de forma expressiva a aplicabilidade dentro da indústria. Esta é a liga mais utilizada, pois possui boa resistência mecânica, conformabilidade, aceitação à solda e extrusão, maior resistência a corrosão, além de, excelente usinagem, polimento e brilho. A aplicação da liga 6061 se dá a uma infinita gama de produtos, sendo muito reconhecida em sua qualidade na aplicação de perfis estruturais que exigem maior dureza e passarão posteriormente pelo processo de anodização, com grande potencial de aplicação na indústria automobilística até a indústria aeronáutica [8, 9].

Muitos desses estudos [6–8] são focados na anodização do alumínio, que é um processo de modificação de superfície que, dependendo do método utilizado, proporciona o condicionamento do metal para uma determinada finalidade. Esse condicionamento pode ser desde proporcionar camada de proteção anticorrosiva [9] ou até mesmo para a obtenção de uma superfície semicondutora [7]. Um método bastante utilizado é o de *Hard Anodization*, que utiliza densidade de corrente maior na eletrólise, porém por um período menor de tempo o que gera camadas de proteção com poros desordenados [10].

Neste contexto, e na busca de proporcionar uma utilização maior do licor pirolenhoso no setor industrial, este estudo objetivou realizar o processo de anodização de alumínio usando o licor pirolenhoso como eletrólito, por meio da técnica *Hard Anodization*, com a finalidade de iniciar um novo mercado para este subproduto. Muitas vezes, o agricultor é incentivado a fazer o tratamento da fumaça do seu processo por questões ambientais, porém não há uma destinação lucrativa para o licor resultante. Neste sentido, este trabalho tem por objetivo desenvolver um processo de anodização para alumínio usando licor pirolenhoso como eletrólito por meio da técnica de *Hard Anodization*.

2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

2.1. Amostras

O material utilizado no experimento foi o Alumínio 6061 doado pela empresa Aluita Novo Hamburgo, RS, cuja composição química encontra-se na Tabela 1, cortado em círculos de 20 mm de diâmetro.

Tabela 1: Composição alumínio.

Al	Mg	Si	Fe	Cu	Cr	Zn	Ti	Mn
95,85	0,8	0,40	0,0	0,15	0,04	0,0	0,0	0,0
–	–	–	–	–	–	–	–	–
98,56	1,2	0,8	0,7	0,40	0,35	0,25	0,25	0,15

Foram utilizadas 5 amostras, uma para cada conjunto de parâmetros em cada eletrólito, e uma foi deixada para a controle e comparação (Figura 1). Para a preparação superficial prévia, a seguinte sequência foi utilizada:

- Polimento mecânico (metalográfico), com lixas de SiC (carbeto de silício), com granulometria variando de (#1200#2400#4000), finalizando com pano de polimento e pasta de diamante de 1 µm.
- Decapagem química com solução de ácido nítrico (HNO₃) 60% e ácido fluorídrico (HF) 40% por 5s, para deixar a superfície quimicamente ativa.

Como eletrólitos foram utilizados o licor pirolenhoso de acácia negra, previamente decantado por 36 meses, em diluição de 25%, com base no estudo de FÜHR *et al.* [2], e, para comparação, foi utilizado solução de ácido acético 1%, já que a literatura aponta este como um dos principais componentes do licor [11]. A concentração da solução de ácido acético respeitou a diluição do eletrólito de licor pirolenhoso e a concentração média de 4% v/v de ácido acético no licor [11]. Para melhor compreensão dos resultados, foi elaborada uma tabela (Tabela 2) de abreviações utilizadas para as amostras.

Como modo de anodização, foi definido a utilização dos dois modos: o potenciostático com tensão de 150 V com tempo de 15 minutos e o modo galvanostático também com tempo de 15 minutos e com densidade de corrente de 100 mA/cm². O processo de anodização foi avaliado por meio das curvas de potencial.

2.2. MEV

Com o objetivo de verificar a formação do óxido e suas características morfológicas de topo. As amostras anodizadas foram metalizadas com um filme fino de ouro. O equipamento utilizado foi um Microscópio Eletrônico de Varredura modelo JEOL-JSM 6510CV com resolução de 129 eV.



Figura 1: Amostra de controle polida alumínio 6061.

Tabela 2: Abreviações utilizadas para as amostras.

NOMENCLATURA	DESCRIÇÃO
AAG	Amostra com tratamento eletroquímico em ácido acético em modo galvanostático.
AAP	Amostra com tratamento eletroquímico em ácido acético em modo potenciostático.
LG	Amostra com tratamento eletroquímico em licor pirolenhoso em modo galvanostático.
LP	Amostra com tratamento eletroquímico em licor pirolenhoso em modo potenciostático.

2.3. Molhabilidade

Com o objetivo de verificar a capacidade de molhamento do óxido por alguns líquidos (água, cloreto de sódio e algum orgânico a ser definido), foi realizado o teste de molhabilidade. Tal característica contribui para avaliar possibilidades de dissolução ou manchamento das camadas de óxido. Para esta análise, foi utilizado o método da gota séssil, gotas de 8,3 μL de água da rede de abastecimento público, através de uma agulha de 0,4 mm, com vazão de 2 $\mu\text{L/s}$, em três regiões distintas de cada amostra. O equipamento utilizado foi um goniômetro modelo OCA 15EC, da marca LabControl.

2.4. Microscopia óptica

Para análise de microscopia óptica foi utilizado um estereomicroscópio (Stemi 2000-C, Zeiss, Alemanha), e as imagens foram capturadas por uma câmera CCD acoplada, com aumento de 160 vezes. As fotografias obtidas não possuem barra de escala por utilizar-se este método apenas para avaliações visuais para caracterizar a superfície do material após ensaios.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Comportamento eletroquímico

A Figura 2a mostra o transiente de potencial das amostras de alumínio com eletrólito de licor pirolenhoso enquanto a 2-b) mostra os primeiros segundos do processo. Percebe-se que há uma elevação do potencial, par ambas as amostras, evidenciando que um processo de anodização se estabeleceu [12].

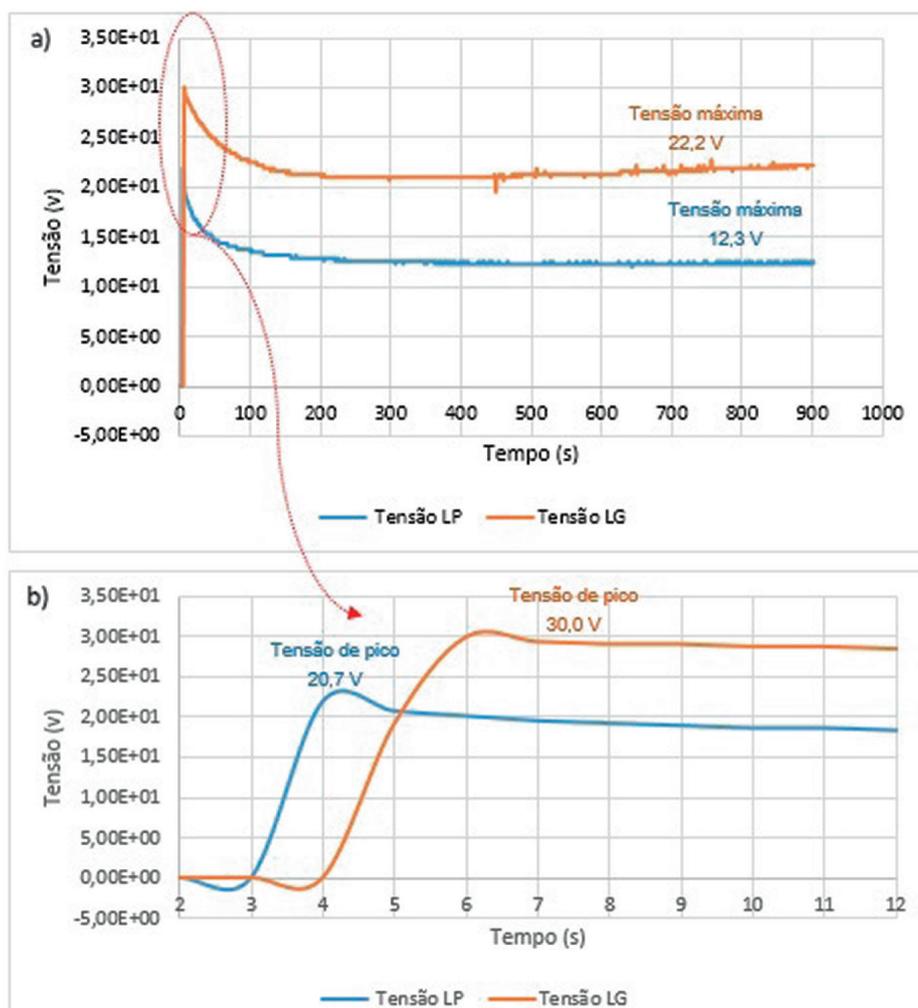


Figura 2: a) Transientes de potencial das amostras em licor pirolenhoso; b) detalhe mostrando a tensão de pico e o movimento inicial da tensão.

Ambas as curvas apresentam o mesmo comportamento: inicialmente, logo nos primeiros segundos de anodização, o potencial aumenta até um valor máximo (tensão de pico – Figura 2b); em seguida, decai de maneira constante até um valor intermediário, onde se estabiliza, mantendo-se constante até o final do tempo de processo, onde é possível verificar o potencial final de anodização [12, 13]. Segundo THOMPSON e WOOD [14], esse comportamento é típico de formação de óxidos tipo barreira, e o decréscimo da tensão, fenômeno conhecido como *breakdown voltage* (queda de tensão do dielétrico), ocorre pela mudança da passagem de corrente de elétrica (superfície do metal) para eletrônica (superfície do óxido). Essa corrente tem passagem preferencial por caminhos específicos que representam falhas no óxido, como segregações, regiões de impurezas do metal base e pontos mais finos do filme anódico.

O modo de operação influenciou os potenciais gerados. A mostra LG, em modo galvanostático, com corrente controlada e tensão livre, chegou a patamares gerais do dobro de tensão em relação à amostra LP, potenciostática. Isso mesmo com a tensão no modo LP parametrizada para 100V, pois a corrente livre no modo potenciostático permitiu uma interação menos significativa, indicando que a passagem natural da corrente é de certa forma “retardada” no eletrólito. Essa diminuição da taxa de anodização pode estar associada à presença de íons e moléculas orgânicas do licor, tal qual sugerido por LI *et al.* [15] em seu estudo sobre a influência da contaminação do eletrólito de ácido sulfúrico por íons orgânicos na anodização de alumínio.

Considerando que o licor pirolenhoso é de base orgânica, à semelhança do trabalho de MIBUS *et al.* [16], usando a taxa de anodização descrita por ele de 1,2 nm/V e o potencial final obtido nas anodizações em licor pirolenhoso (Figura 2), é possível estimar a espessura de camada dos filmes de óxido gerado nas anodizações deste estudo, mostrada na Tabela 3. A partir desta relação de anodização foi possível estimar a espessura de camada obtida no presente estudo, mostrada na Tabela 3.

Essas baixas espessuras configuram filmes finos de óxido (*thin oxide layers*) obtidos geralmente em condições de anodização mais brandas de alumínio [17] do que aquelas escolhidas para este estudo (mais próximas aos parâmetros de processo conhecido como *Hard Anodization*). Isso provavelmente deve-se à presença dos compostos orgânicos intrínsecos à composição do licor pirolenhoso. SAGAR *et al.* [18] obtiveram camadas ultrafinas de óxido (cerca de poucos angstroms) na anodização de alumínio com eletrólito orgânico misto com vários compostos (ácido cítrico, propanol, acetona, polimetilmetacrilato, entre outros), numa semelhança de eletrólito mais próxima ao licor pirolenhoso encontrada na literatura do que as condições tradicionais de *Mild anodization* (ácidos sulfúrico, fosfórico e oxálico).

Evidencia-se, portanto, que ocorreu um processo de anodização do alumínio em licor pirolenhoso, tal qual o que ocorre com titânio [18] e nióbio [14]. Para estes outros metais, a literatura citada sugere que o agente anodizante mais significativo presente no licor pirolenhoso seja o ácido acético. Para avaliar esta possibilidade também para o alumínio, foi realizado processo eletroquímico nas mesmas condições utilizando eletrólito de ácido acético a 1% v/v. O comportamento eletroquímico desse estudo é mostrado na Figura 3.

Tabela 3: Espessura da camada de óxido.

AMOSTRA	POTENCIAL FINAL (V)	ESPESSURA ESTIMADA (nm)
LP	12,3	14,8
LG	22,2	26,6

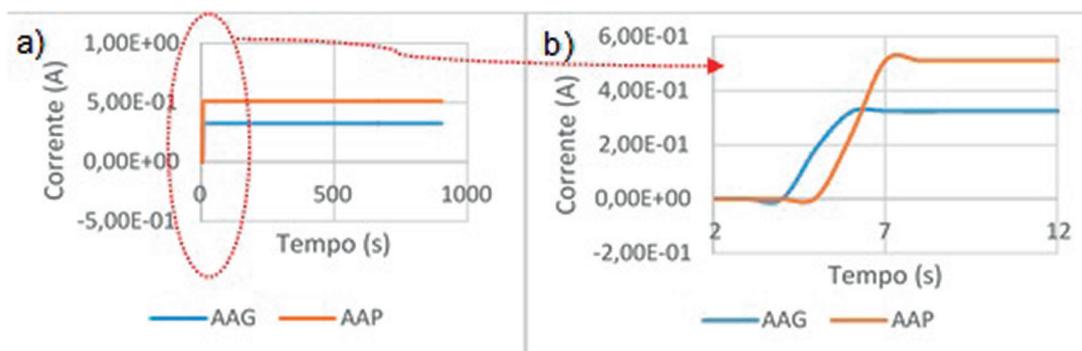


Figura 3: a) Transientes de corrente das amostras em ácido acético; b) detalhe do movimento inicial da corrente, saindo da inércia e atingindo a corrente determinada.

Verifica-se no gráfico de transiente de corrente (Figura 3a) que a corrente registrada durante o processo de anodização com o Ácido acético manteve-se praticamente estável durante todo o processo. A corrente parametrizada para os processos ($3,22 \cdot 10^{-1}$ A para a amostra AAG – modo galvanostático – e $5 \cdot 10^{-1}$ A para a amostra AAP – modo potencioestático) foi estabelecida e mantida. Houve uma pequena variação no início do tratamento quando a corrente chegou a 0,512 A de pico (Figura 3b) para a amostra AAP, mas como a corrente neste caso era o próprio limite da fonte utilizada, essa pequena variação pode representar um ruído da rede e não é significativo. Para ambas as amostras, a tensão permaneceu em zero, e por isso não foi apresentado transiente de potencial para as amostras de ácido acético. Em contrapartida, durante os experimentos com ácido acético houve evolução gasosa, sendo este um indicativo de interação eletroquímica [19].

O comportamento das curvas da Figura 4 denota que ocorreu um processo não de anodização (onde há aumento do potencial conforme a camada anódica vai se formando [2], mas sim de eletropolimento, numa de suas etapas iniciais, chamada de decapagem eletrolítica (*etching*) [19]. Nela, há apenas dissolução da superfície da amostra, o que provavelmente causa uma texturização da superfície [20].

3.2. Caracterização superficial das amostras: microscopia óptica

A Figura 4 mostra o resultado da microscopia ótica da amostra controle e na Figura 5 estão os resultados de microscopia ótica das amostras em estudo. Salienta-se que não há barra de escala nas imagens por tratar-se apenas de uma avaliação preliminar e basicamente visual, sem pretensões morfológicas.

Observa-se na Figura 4 as marcas características da preparação metalográfica (riscos longitudinais); os pontos brancos arredondados podem ser resquícios da pasta de diamante utilizada no polimento [16, 21].

Nas amostras LP (Figura 5b) e LG (Figura 5c), ainda se percebe a presença das marcas de polimento, evidenciando que os óxidos gerados no processo de anodização são finos, reforçando o resultado discutido anteriormente e mostrado na Tabela 3 (das espessuras). Ainda, as imagens mostram na superfície dessas amostras pontos escuros que podem estar associados a formação de poros no filme anódico [22]. A amostra LG apresenta visualmente uma quantidade maior desses pontos escuros, o que pode estar relacionado ao potencial final obtido e ao processo mais acelerado de crescimento e envelhecimento do óxido em relação à amostra LP.

Já as amostras em ácido acético (AAP – Figura 5d e AAG – Figura 5e) mostram uma superfície mais regular, sem a presença de pontos escuros que denotem formação de poros. Resultados semelhantes foram obtidos em outros trabalhos utilizados de referência [23], e concordam com os resultados de comportamento eletroquímico. Embora a corrente utilizada em modo galvanostático tenha sido maior do que o modo potencioestático, esse fato não parece ter influência significativa na superfície obtida, pelo menos não macroscopicamente.

3.3. Caracterização superficial das amostras: MEV

A Figura 6 mostra as micrografias obtidas ao MEV obtidas para a amostra de alumínio polido para controle.

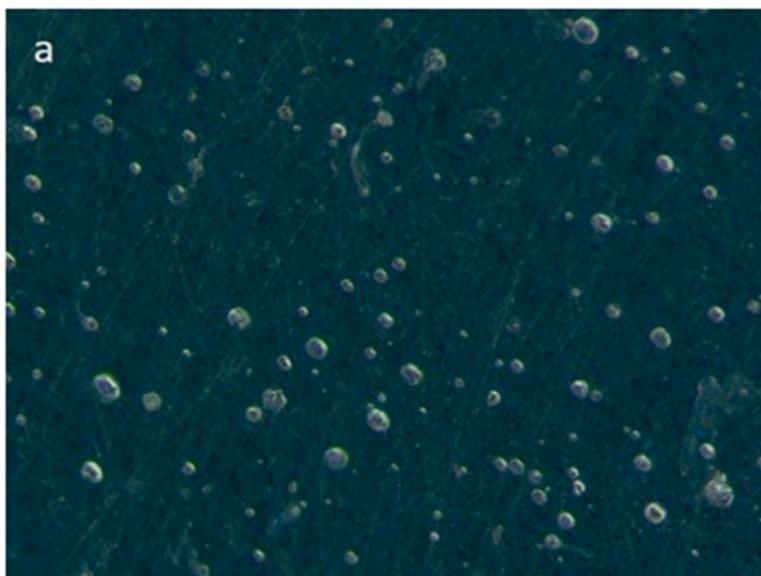


Figura 4: Eletromicroscopia da amostra controle 160x.

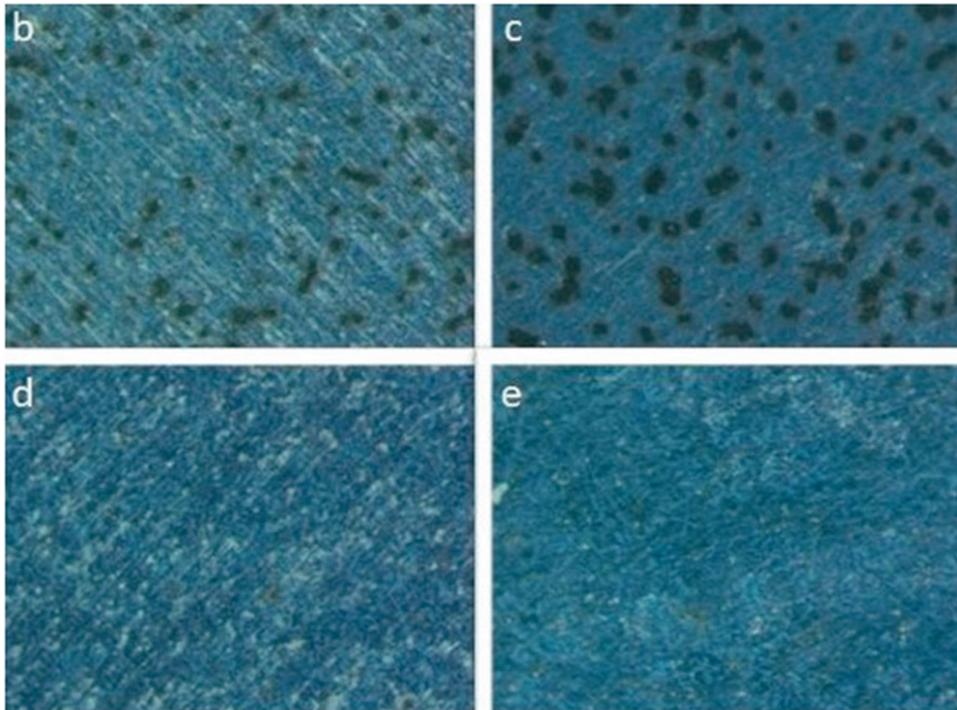


Figura 5: Imagens em microscopia ótica das amostras b) LP c) LG d) AAP e) AAG.

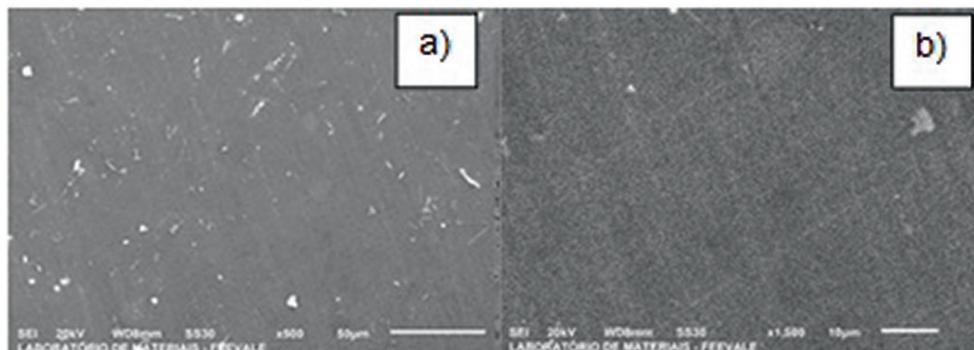


Figura 6: Micrografias da amostra de alumínio polido para controle, em aumentos de 500 × (a) e 1500 × (b).

A superfície da amostra de controle mostra riscos transversais, característicos dos processos de polimento. Ainda mostra pequenas partículas brancas, que podem tanto ser resquícios de pasta de diamante oriundas do polimento ou formação de alumina nativa [21]. Estes resultados concordam com as imagens de microscopia ótica.

A Figura 7, apresenta as micrografias das amostras tratadas em licor pirolenhoso em regime potenciostático.

Verifica-se nas imagens obtidas através do MEV para a amostra anodizada no regime LP (Figura 7) que a superfície apresenta formação inicial de camada de óxido. A região da figura com a marcação (I) mostra a área com aspecto pulverulento delimitada de ampliação do microscópio na superfície da amostra e a indicação IV mostra concreções com aspecto esbranquiçados mostrando a formação de camada anódica. Estas áreas esbranquiçadas com aspecto de camada de pó aglomerado podem ser resultado da criação de camada de óxido [13]. Na amostra tratada em modo LG (Figura 8) obteve-se resultados semelhantes à LP.

Já na Figura 8, referente a amostra LG, verifica-se indícios de uma reação anódica maior na superfície do metal com formação de camada de superfície pulverulenta indicado pela região com a marcação VI; podendo ser uma camada de óxido e o aparecimento pites de corrosão ou formação inicial localizada de óxido, indicado

em V. Na área delimitada pela marcação VII percebe-se a superfície com aparência homogênea, significando o início de criação de óxido amorfo [13, 24, 25]. Comparando com a amostra LP (Figura 7), a anodização da amostra LG indica ter sido mais bem sucedida quanto à formação de camada de óxido como evidenciado anteriormente (Tabela 3).

A Figura 9 e a Figura 10 mostram as micrografias obtidas nas amostras tratadas com ácido acético. Como apresentam morfologias muito semelhantes, serão discutidas conjuntamente.

Observa-se que o tipo de eletrólito está diretamente relacionado ao resultado obtido nos ensaios. Pois as amostras que sofreram o processo eletrolítico com AA como eletrólito não criaram camada de óxido como na amostra AAP (Figura 9), porém apresentaram características de decapagem eletrolítica como percebe-se na área indicada II, mostrando uma superfície com aspecto aveludado bastante homogênea. Já a região III mostra poros que podem ser pites de corrosão ou ainda formação de canais de descarga elétrica preferencial, como sugerido pela literatura [23, 26]. A mesma reação verificada na amostra AAP (Figura 9), apresenta-se na amostra AAG (Figura 10), áreas com aspecto aveludado (II) formam a maior parte da camada superficial da amostra, porém os pites de corrosão ou cavidades parecem ser maiores do que em AAP se observarmos a área III.

Essas características corroboram que o processo estabelecido na solução de ácido acético, nos parâmetros eletroquímicos utilizados neste trabalho, é de eletropolimento. Já os ensaios realizados com licor como solução eletrolítica, ao contrário, mostraram características de criação de óxido (Figuras 7 e 8), promovendo a anodização do alumínio.

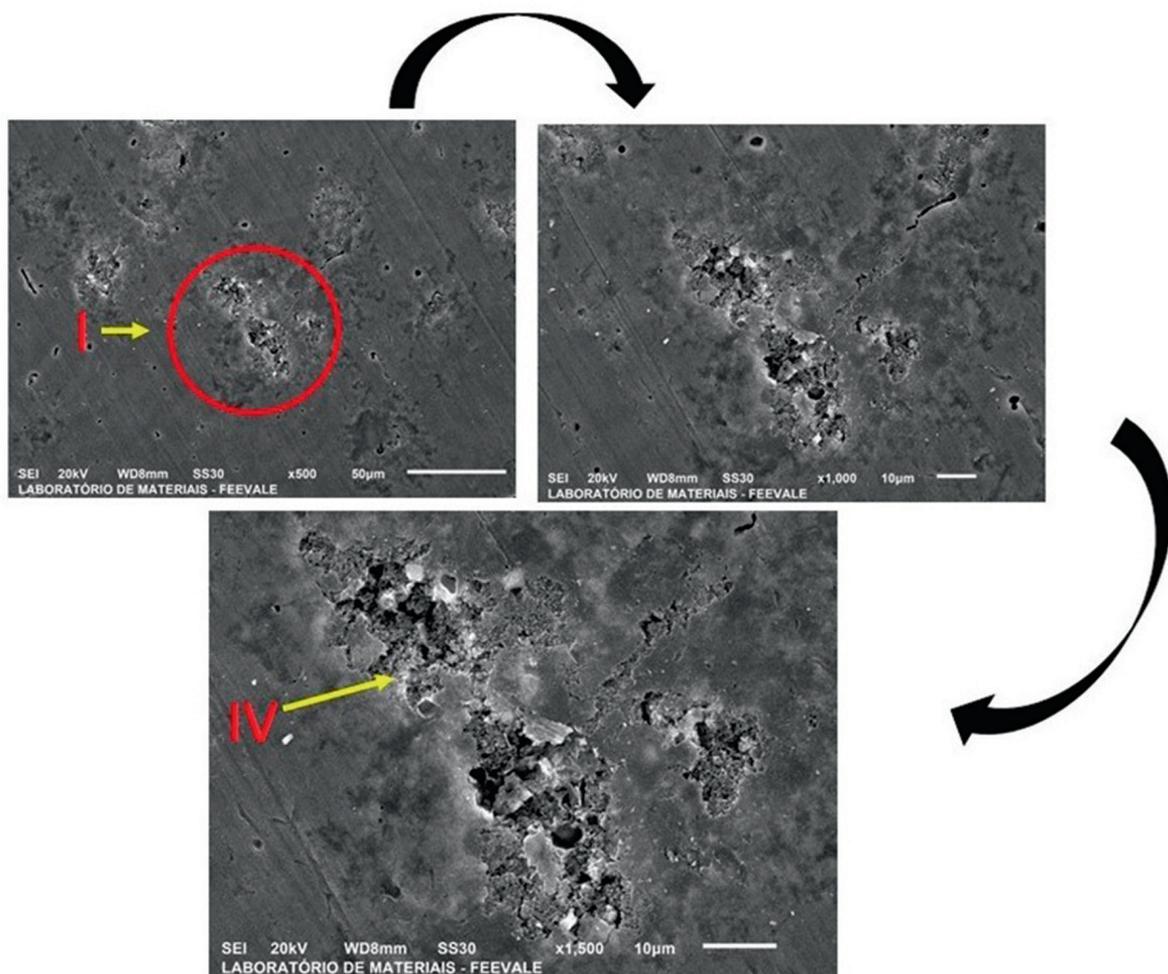


Figura 7: Micrografias da amostra tratada em licor pirolenhoso em modo potenciostático (LP); as setas em curva mostram os aumentos nas regiões de detalhe (marcadas com círculos em vermelho).

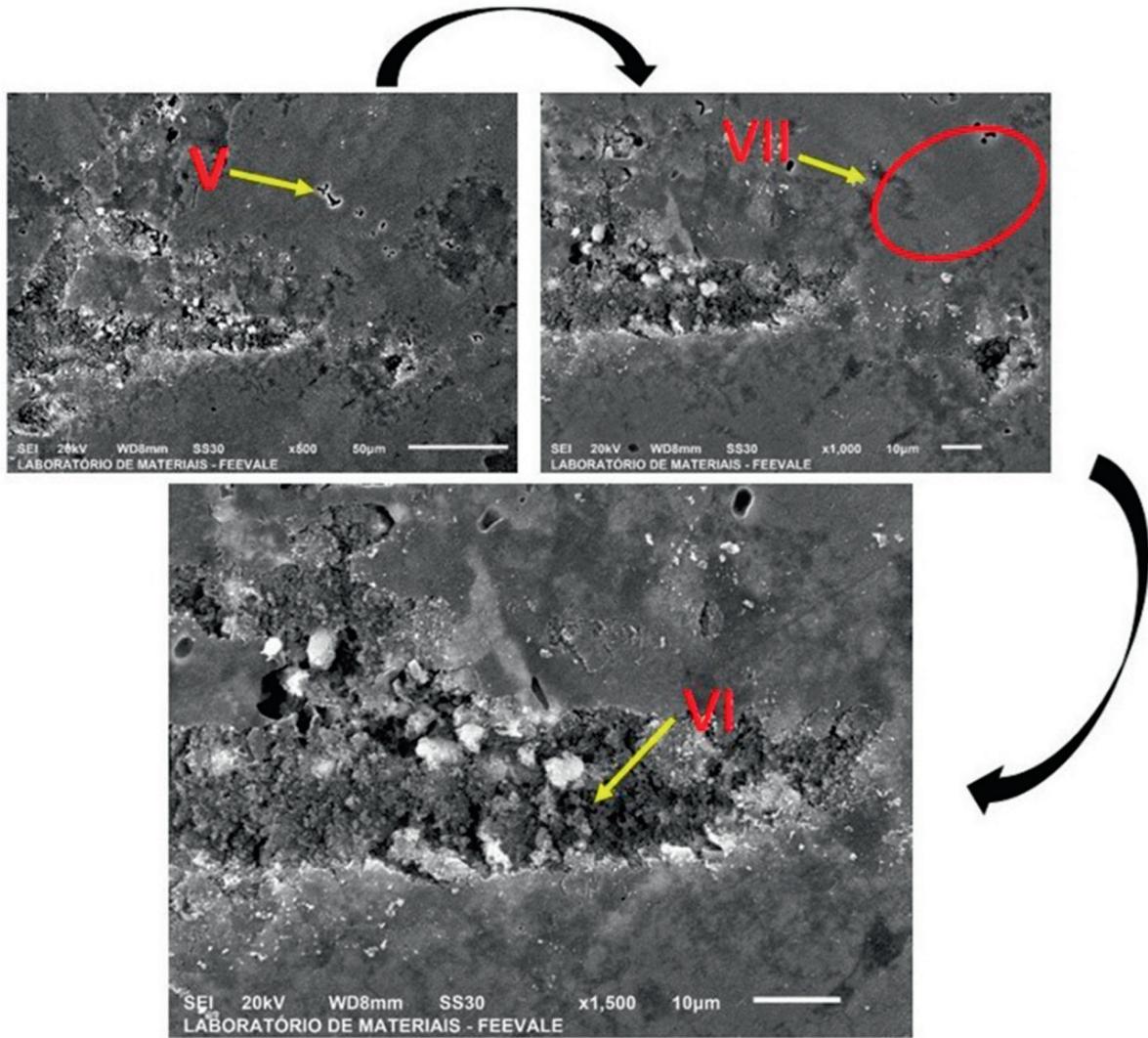


Figura 8: Micrografias da amostra tratada em licor pirolenhoso em modo galvanostático (LG); as setas em curva mostram os aumentos nas regiões de detalhe (marcadas com círculos em azul).

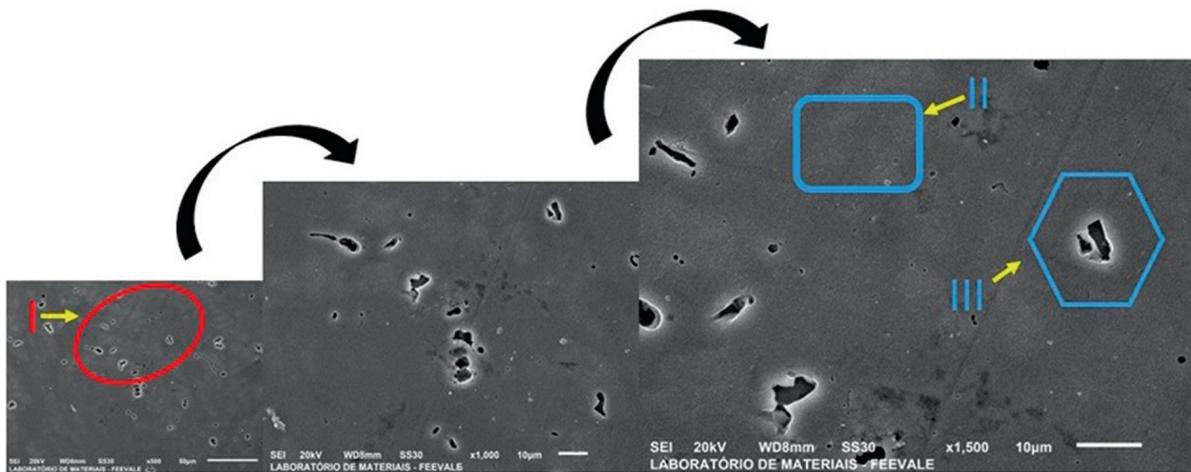


Figura 9: Micrografia da amostra anodizada em ácido acético no regime potenciostático.

3.4. Caracterização superficial das amostras: molhabilidade

Nos processamentos de materiais o ato de molhar um metal é muito comum sendo até mesmo necessário para alguns processos como arrefecimento, lubrificação, pintura, entre outros. O principal fator determinante para variação da molhabilidade de uma superfície é sua rugosidade e esta característica indica a eficiência de um determinado procedimento [16]. A Tabela 4 mostra os resultados obtidos nos ensaios de molhabilidade e representam o ângulo de contato da gota com a superfície (método sésil).

Para uma melhor compreensão do comportamento da molhabilidade das superfícies obtidas neste estudo, foi elaborado o gráfico da Figura 11.

A Tabela 4 e a Figura 11 mostram que amostra de controle tem comportamento hidrofílico na média, mas que há uma variação na superfície sua superfície, evidenciada pelo amplo desvio padrão em relação às demais amostras. Essa variação pode estar associada à rugosidade da superfície e à presença de sulcos oriundos da preparação metalográfica, concordando com resultados semelhantes encontrados na literatura [27, 28]. Os resultados mostram que as médias de ângulo de contato da gota de água nas superfícies anodizadas em licor pirolenhoso são semelhantes entre si, e próximas ao ângulo médio da amostra de controle. Contudo, mostraram uma variabilidade menor (menor desvio padrão) em relação ao controle, evidenciando uma melhoria na homogeneidade da superfície, provavelmente oriunda da formação de óxidos, que tendem a nivelar a superfície. Assim, pode-se dizer que as amostras LP e LG mostraram comportamento mais hidrofílico que a amostra de controle. Ainda, comparando-se as amostras LP e LG, percebe-se que a amostra LG tem ângulo de contato muito menor que a LP, o que pode estar relacionado a camada de óxido mais espessa nesta amostra (Tabela 3) tiveram pouca variação em relação à entre si tendo uma variação quase nula para LG.

Pode-se verificar que a maior variação de superfície das amostras ocorreu no metal apenas polido para parâmetro de controle, enquanto no eletropolimento constatado no AA as superfícies apresentaram uma variação menor, resultado da homogeneização da camada superficial [29]. Nessas amostras, o caráter foi mais hidrofóbico se comparado à amostra de controle.

Apenas a amostra anodizada com AA em modo galvanostático apresentou um comportamento realmente hidrofóbico, tendo sua média de inclinação de gota acima de 90°. Nas demais amostras nota-se que apesar de melhoria da rugosidade superficial seu comportamento continua predominantemente hidrofílico.

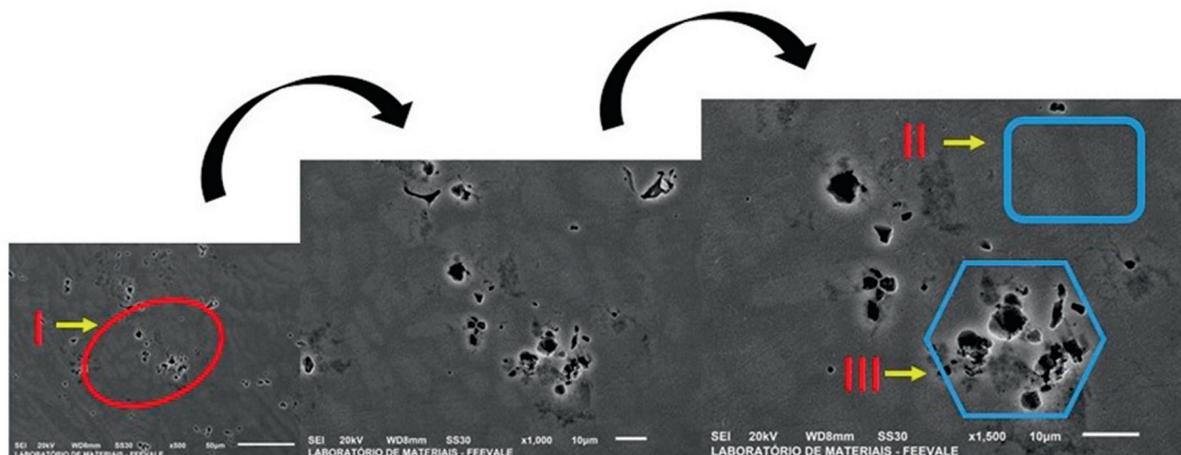


Figura 10: Micrografia da amostra anodizada em ácido acético no regime galvanostático.

Tabela 4: Valores de inclinação de angulo de contato obtidos para as amostras em estudo.

AMOSTRA	MÉDIA (°)	DESVIO PADRÃO (°)
Controle	75,6	23,0
LP	75,8	13,7
LG	68,7	0,3
AAP	84,5	10,8
AAG	100,8	4,4

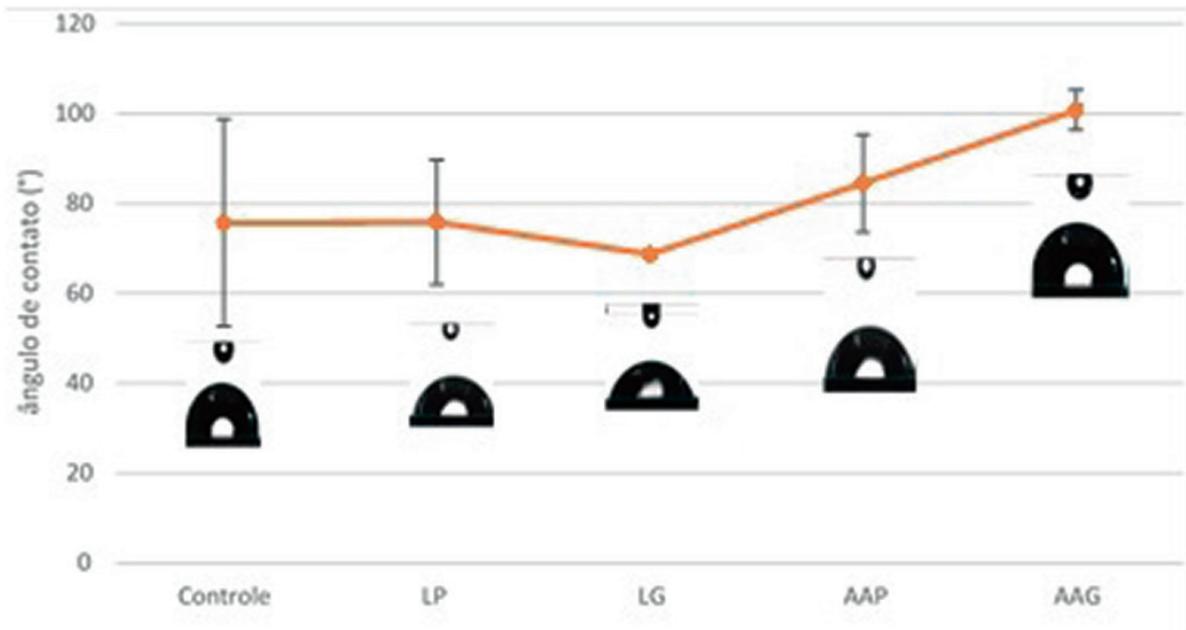


Figura 11: Gráfico de molhabilidade e desvio padrão.

4. CONCLUSÕES

Conclui-se após a realização deste trabalho, que o licor pirolenhoso como eletrólito de anodização do alumínio apresentou resultados promissores para a criação de película de óxido na superfície do metal tanto em modo galvanostático quanto potenciostático no regime de *Hard Anodization*. Já o ácido acético mostrou-se mais apto ao eletropolimento de alumínio sendo também um resultado satisfatório e promissor. O modo galvanostático comportou-se melhor na anodização do que o potenciostático.

5. AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com o apoio da CNPq, entidade do governo brasileiro focada na formação de recursos humanos. Os autores também agradecem ao apoio financeiro de agências brasileiras: FAPERGS e FINEP. Os autores agradecem a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES/PROEX 88881.844968/2023 / 1061/2023) pelo apoio financeiro.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] ITAMAR, P., LOBO, T., *Setor de base florestal no Rio Grande do Sul 2020*, Porto Alegre, AGEFLOR, 2020.
- [2] FÜHR, L.T., MOURA, A.B.D., CARONE, C.L.P., *et al.*, “Colored anodizing of titanium with pyroli- gneous solutions of black wattle”, *Matéria*, v. 25, n. 2, e-12658, 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620200002.1058>.
- [3] CAMPOS, A.D., *Técnicas para produção de extrato pirolenhoso para uso agrícola*, Pelotas, Embrapa, 2007.
- [4] CAMPOS, A.D., *Informação técnica sobre extrato pirolenhoso*, Pelotas, Embrapa, 2018.
- [5] SNIJDERS, P.C., JEURGENS, L.P.H., SLOOF, W.G., “Structure of thin aluminium-oxide films determined from valence band spectra measured using XPS”, *Surface Science*, v. 496, n. 1–2, pp. 97–109, 2002. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028\(01\)01591-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028(01)01591-6).
- [6] ATXAGA, G.A., ARROYO, B., CANFLANCA, B., “Hot stamping of aerospace aluminium alloys: automotive technologies for the aeronautics industry”, *Journal of Manufacturing Processes*, v. 81, pp. 817–827, 2022. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmapro.2022.07.032>.
- [7] KUMAR, A.D., WALEED, A., BENJEER, I., “Mechanical characterization of AA5083 aluminum alloy welded using resistance spot welding for the lightweight automobile body fabrication”, *Materials Today: Proceedings*, v. 45, n. 6, pp. 5139–5148, 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.646>.

- [8] KUMAR, A., MAITHANI, R., KUMAR, A., *et al.*, “An all-aluminium vehicle’s design and feasibility analysis”, *Materials Today: Proceedings*, v. 64, n. 3, pp. 1244–1249, 2022. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2022.03.714>.
- [9] WENJIN, S., FENGMEI, X., CHENZHEN, L., *et al.*, “Study on constitutive relationship of 6061 aluminum alloy based on Johnson-Cook model”, *Materials Today. Communications*, v. 7, pp. 106982, 2023.
- [10] HOU, Y., LI, R., LIANG, J., “Simultaneous electropolishing and electrodeposition of aluminum in ionic liquid under ambient conditions”, *Applied Surface Science*, v. 434, pp. 918–921, 2018. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.034>.
- [11] EVERTSSON, J., BERTRAM, F., RULLIK, L., *et al.*, “Anodization of Al(100), Al(111) and Al Alloy 6063 studied in situ with X-ray reflectivity and electrochemical impedance spectroscopy”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 799, pp. 556–562, 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.07.010>.
- [12] CASTRO, D.M.B., “*Otimização dos processos de tratamento de superfície (anodização) de perfis de alumínio*”, Tese de M.Sc.,” Tese de M.Sc., Curso de Engenharia Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2015.
- [13] LEE, W., SCHWIRN, K., STEINHART, M., *et al.*, “Structural engineering of nanoporous anodic aluminium oxide by pulse anodization of aluminium”, *Nature Nanotechnology*, v. 3, n. 4, pp. 234–239, 2008. doi: <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2008.54>. PubMed PMID: 18654508.
- [14] THOMPSON, G.E., WOOD, G.C., “Anodic films on aluminium”, In: *Treatise on materials science and technology*, chapter 5, Elsevier, pp. 205–329, 1983.
- [15] LI, J., WEI, H., ZHAO, K., *et al.*, “Effect of anodizing temperature and organic acid addition on the structure and corrosion resistance of anodic aluminum oxide films”, *Thin Solid Films*, v. 713, pp. 138359, 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2020.138359>.
- [16] MIBUS, M., JENSEN, C., HU, X., *et al.*, “Dielectric breakdown and failure of anodic aluminum oxide films for electrowetting systems”, *Journal of Applied Physics*, v. 114, n. 1, pp. 014901, 2013. doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4812395>
- [17] WU, H., HEBERT, K.R., “Electrochemical transients during the initial moments of anodic oxidation of aluminum”, *Electrochimica Acta*, v. 47, n. 9, pp. 1373–1383, 2002. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00862-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00862-3).
- [18] SAGAR, S., MOHAMMADIAN, N., PARK, S., *et al.*, “Ultra-thin anodized aluminium dielectric films: the effect of citric acid concentration and low-voltage electronic applications”, *Nanotechnology*, v. 31, n. 25, pp. 255705, 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.1088/1361-6528/ab7fd1>. PubMed PMID: 32168504.
- [19] PORNNUMPA, N., JARIYABOON, M., “Antibacterial and corrosion resistance properties of anodized AA6061 aluminum alloy”, *Engineering Journal*, v. 23, n. 4, pp. 171–181, 2019. doi: <http://dx.doi.org/10.4186/ej.2019.23.4.171>.
- [20] KUZNETSOV, G.V., ORLOVA, E.G., FEOKTISTOV, D.V., *et al.*, “Droplet spreading and wettability of abrasive processed aluminum alloy surfaces”, *Metals and Materials International*, v. 26, n. 1, pp. 46–55, 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.1007/s12540-019-00310-6>.
- [21] MUELLER, L.T., OLIVEIRA, K.V., MORISSO, F.D.P., *et al.*, “Influência da concentração de ácido acético presente no licor pirolenhoso na anodização de nióbio”, *Tecnologica em Metalurgia, Materiais e Mineração*, v. 18, e2314, 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.4322/2176-1523.20212314>.
- [22] ZHAO, X., REN, H., LUO, L., “Gas bubbles in electrochemical gas evolution reactions”, *Langmuir*, v. 35, n. 16, pp. 5392–5408, 2019. doi: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b00119>. PubMed PMID: 30888828.
- [23] MOSER, S., KLEINBICHLER, M., KUBICEK, S., *et al.*, “Electropolishing: a practical method for accessing voids in metal films for analyses”, *Applied Sciences*, v. 11, n. 15, pp. 7009, 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.3390/app11157009>.
- [24] ZAITSEV, D.V., BATISHCHEVA, K.A., KUZNETSOV, G.V., *et al.*, “Effect of mechanical polishing of aluminum alloy surfaces on wetting and droplet evaporation at constant and cyclically varying pressure in the chamber”, *Journal of Materials Science*, v. 56, n. 36, pp. 20154, 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-021-06565-y>.
- [25] LEE, C.-C., CHEN, C.-W., LIN, J.-S., *et al.*, “Effect of anodization treatment on the thickness, hardness, and microstructural characterization of anodic aluminum oxide film on AA 6061 and critical patent analysis”, *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 23, n. 4, pp. 1–15, 2021.

- [26] AGUILAR-SIERRA, S.M., ECHEVERRÍA, E.F., “Improvement of electropolishing of 1100 Al alloy for solar thermal applications”, *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 27, n. 3, pp. 1387–1395, 2018. doi: <http://dx.doi.org/10.1007/s11665-018-3212-2>.
- [27] SAH, S.P., TATSUNO, Y., AOKI, Y., *et al.*, “Dielectric breakdown and healing of anodic oxide films on aluminium under single pulse anodizing”, *Corrosion Science*, v. 53, n. 5, pp. 1838–1844, 2011. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2011.02.001>.
- [28] BUIJNSTERS, J.G., ZHONG, R., TSYNTSARU, N., *et al.*, “Surface wettability of macroporous anodized aluminum oxide”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 5, n. 8, pp. 3224–3233, 2013. doi: <http://dx.doi.org/10.1021/am4001425>. PubMed PMID: 23506401.