

Estudo preliminar do efeito da diluição do eletrólito no comportamento eletroquímico do alumínio em licor pirolenhoso de acácia negra em *MILD ANODIZATION* no modo galvanostático

Preliminary study of the effect of electrolyte dilution on the electrochemical behavior of aluminum in black wattle pyroligneous liquor in *MILD ANODIZATION* in galvanostatic mode

Thiago Duarte Paim¹ , Sandra Raquel Kunst¹ , Luana Góes Soares¹ , Ângela Beatrice Dewes Moura¹ ,
Eduardo Luis Schneider² , Cláudia Trindade Oliveira¹ , Luciane Taís Fuhr¹ 

¹Universidade Feevale, Instituto de Ciências Criativas e Tecnológicas. Rod. RS239, n. 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, n. 9500, Campus do Vale, Bairro Agronomia, 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil.

e-mail: thiago.paim83@gmail.com, tessaro.sandra@gmail.com, lugo.es.soares@gmail.com, angelabm@gmail.com, prof.eduardo@ufrgs.br, cto@feevale.br, luciane.fuhr@gmail.com

RESUMO

O alumínio é um metal muito utilizado comercialmente e normalmente com tratamento superficial de anodização. A anodização também é um processo consolidado e difundido, principalmente uma técnica potenciostática conhecida como *Mild Anodization*, que utiliza ácidos orgânicos como eletrólitos com aplicação de baixos potenciais para gerar camadas de óxidos semicondutoras. Por outro lado, o licor pirolenhoso, que é um subproduto da produção de carvão vegetal, oriundo da condensação da fumaça dos fornos de pirólise como processo de controle de poluição atmosférica, é pouco conhecido nos meios tecnológicos sendo utilizado basicamente para fins agrícolas e tem principalmente ácidos orgânicos em sua composição, como o ácido acético, o alcatrão e cetonas. Por outro lado, os processos de anodização são feitos normalmente em eletrólitos que demandam tratamento de efluentes dispendiosos e descarte controlado. Assim, o objetivo deste estudo é avaliar o comportamento do licor pirolenhoso como eletrólito de anodização para alumínio 6061, em diferentes concentrações. Para tanto, foram definidos parâmetros de processo (densidade de corrente, temperatura, tempo) e três níveis de concentração do eletrólito – 10%, 25% e 50% v/v. Comparativamente, os mesmos parâmetros de processo foram utilizados para o eletrólito de ácido acético (em concentrações de 0,4%, 1% e 2% v/v). As superfícies após o tratamento eletroquímico foram avaliadas por sua morfologia, através de microscopia eletrônica de varredura, e quanto à molhabilidade, pelo método da gota sésil. Verificou-se que houve anodização do alumínio em licor pirolenhoso, enquanto que em ácido acético houve eletropolimento da superfície. No caso do licor pirolenhoso, os resultados mostraram que, nas condições de anodização propostas, o desempenho do processo foi melhor na concentração de 10% v/v.

Palavras-chave: Alumínio; Licor Pirolenhoso; Anodização; Galvanostático.

ABSTRACT

Aluminum is a metal widely used commercially and usually with surface anodizing treatment. Anodizing is also a consolidated and widespread process, mainly a potentiostatic technique known as *Mild Anodization*, which uses organic acids as electrolytes with application of low potentials to generate semiconductor oxide layers. On the other hand, the pyroligneous liquor, which is a by-product of the production of charcoal, arising from the condensation of smoke from pyrolysis ovens as a process for controlling atmospheric pollution, is little known in technological means, being used primarily for agricultural purposes and has mainly organic acids in its composition, such as acetic acid, tar and ketones. On the other hand, anodizing processes are normally carried out in electrolytes that require expensive effluent treatment and controlled disposal. Thus, the aim of this study is

to evaluate the behavior of pyroligneous liquor as an anodizing electrolyte for 6061 aluminum at different concentrations. Therefore, process parameters (current density, temperature, time) and three levels of electrolyte concentration were defined – 10%, 25% and 50% v/v. Comparatively, the same process parameters were used for the acetic acid electrolyte (at concentrations of 0.4%, 1% and 2% v/v). The surfaces after electrochemical treatment were evaluated for their morphology, through scanning electron microscopy, and for wettability, by the sessile drop method. It was verified that aluminum was anodized in pyroligneous liquor, while in acetic acid there was surface electropolishing. In the case of the pyroligneous liquor, the results showed that, under the proposed anodizing conditions, the process performance was better at the concentration of 10% v/v.

Keywords: Aluminum; Pyroligneous Liquor; Anodizing; Galvanostatic.

1. INTRODUÇÃO

A atividade carvoeira é alternativa de renda para comunidades instaladas na região do Vale do Rio dos Sinos, onde um grande número de pequenos agricultores vivem desta atividade, sendo para alguns a única fonte de renda a garantir o sustento de suas famílias. Nestas localidades a obtenção do carvão vegetal ocorre com técnicas rudimentares e pouca tecnologia, a conversão da biomassa em carvão se dá por pirólise, carbonização da matéria orgânica, em fornos artesanais com baixo controle sobre a operação. Estima-se que em torno de 30% à 40% da biomassa utilizada no processo é convertida em carvão e o restante é liberado na forma de gases e vapores que causam impactos nocivos ao meio ambiente e saúde humana [1–6].

No sentido de minimizar os efeitos das emissões nos processos de obtenção de carvão vegetal, existem projetos de adaptações nos fornos que permitem liquefazer parte desta fumaça, dando origem a um subproduto denominado licor, extrato ou ácido pirolenhoso. É oriundo das diversas reações químicas de componentes da madeira quando expostos ao aquecimento e condensação dos vapores resultantes da pirólise, em ambiente com ausência de oxigênio. Dentre seus componentes têm-se uma predominância de água, ácido acético e metanol porém sua composição também é formada por fenóis, alcatrão, cresóis e cetonas. Seu aproveitamento ocorre há muitos anos na agricultura como adubo orgânico e no controle de microrganismos em diversas culturas, mas atualmente vem despertando atenção da indústria [7–9]. Estudos recentes vêm demonstrado resultados promissores na realização de anodização com licor pirolenhoso em titânio e nióbio [10].

Por sua vez, o alumínio e suas ligas são caracterizados por uma massa específica relativamente baixa (em comparação com o aço), condutividade elétrica e térmica elevadas e resistência a corrosão em alguns ambientes comuns, incluindo a atmosfera ambiente. Largamente empregado em estruturas, o alumínio possui uma fina camada natural isolante de óxido que se forma pela ação do oxigênio do ar, tornando-o pouco propenso a oxidação e a corrosão. Este óxido tem boas propriedades dielétricas, e por isso vem sendo estudado para aplicações em semicondutores [10, 11].

Para otimizar o óxido nativo de alumínio, utiliza-se a anodização. É um processo eletroquímico que promove a formação de uma camada de óxido metálico na superfície do metal, proporcionando uma barreira de isolamento entre o mesmo e o meio externo afim de evitar o contato com outros metais e a corrosão. O processo confere ao material outras propriedades como maior espessura, dureza e resistência ao desgaste. Normalmente, a anodização é feita em eletrólitos poluentes, que requerem tratamento e disposição adequados, e por isso são bastante controlados [12, 13]. Para este estudo será abordado a técnica de *Mild Anodization*, que se caracteriza pela formação de um óxido de alumínio anódico do tipo poroso. Consiste na formação de um filme de nanoporos auto organizados em células hexagonais semelhantes a um favo de mel e que se estendem por toda superfície anodizada [14], em condições brandas de processo – baixas correntes, tensões, temperaturas e concentrações.

O processo de anodização requer um eletrólito rico em oxigênio para ocorrer. Pensando nisso, este trabalho busca, de forma geral, avaliar o uso do licor pirolenhoso, rico em compostos orgânicos e oxigênio, como um eletrólito para o tratamento superficial de alumínio por *Mild Anodization*. Como não há muitos estudos nessa área, parâmetros de processos devem ser avaliados separadamente para que se construa, posteriormente, procedimentos completos para um possível transferência de tecnologia que possa beneficiar a todos os agentes envolvidos – produtores de carvão vegetal, indústria e sociedade. Para este trabalho, o parâmetro escolhido para avaliação mais minuciosa foi a concentração do eletrólito.

2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

2.1. Preparação das amostras

Utilizaram-se no procedimento experimental amostras de alumínio 6061 cortados em formato circular de 20 mm de diâmetro, escolhido por sua grande versatilidade de usos comerciais e facilidade de anodização. A especificação do alumínio 6061 utilizado encontra-se na Tabela 1.

Tabela 1: Valores mínimos e máximos na composição química Al 6061 em percentual (%).

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

Tabela 2: Nomenclatura das amostras e característica dos eletrólitos.

AMOSTRA	DESCRIÇÃO	CONCENTRAÇÃO
AA0,4	Ácido Acético	0,4%
AA1	Ácido Acético	1%
AA2	Ácido Acético	2%
L10	Licor Pirolenhoso	10%
L25	Licor Pirolenhoso	25%
L50	Licor Pirolenhoso	50%

Primeiramente, foi realizada a preparação metalográfica das superfícies de 8 amostras, utilizando lixas com tamanho de grão 1200, 2400 e 4000, e polimento com pasta de diamante 0,5 μm . Este procedimento visa garantir uma maior uniformidade das superfícies das 6 amostras que posteriormente foram submetidas ao procedimento experimental e 2 amostras (branco) serviram de comparação com os resultados obtidos ao final do processo.

As amostras foram polidas, e nessas montou-se contato elétrico, deixando livre para os processos eletroquímicos uma área de 3,14 cm^2 . Para isto foram necessários fio elétrico condutor isolado de seção 4 mm e fita isolante líquida. Os fios foram fixados com fita dupla face na parte posterior da amostra, este contato e toda a região foi isolada com fita isolante líquida, de forma que apenas a área de superfície polida ficou aparente e livre para ser submetida ao procedimento eletrolítico.

2.2. Processo eletroquímico

Para ativação da superfície (retirada de óxido nativo, sujidades, etc), foi realizada decapagem química das amostras em solução de ácido nítrico (HNO_3) 60% e ácido fluorídrico (HF) 40%, durante 5 segundos com agitação manual. Após decapadas as amostras foram lavadas com água corrente.

Os eletrólitos utilizados foram: o licor pirolenhoso e também o ácido acético em concentrações distintas, conforme Tabela 2. A diluição dos eletrólitos ocorreram em água da rede de abastecimento público.

O Licor pirolenhoso utilizado foi obtido em uma carvoaria comercial na cidade de Ivoti/RS, de processo em batelada, com biomassa de acácia negra (*Acácia Mearnsii De Wild*). Foi decantado por cerca de 36 meses. O licor apresenta coloração marrom avermelhada, é translúcido e possui forte odor defumado. A composição do licor pirolenhoso utilizado neste estudo foi determinada por FURTADO [15]. As diluições a partir dele foram realizadas com água da rede de abastecimento público, visando facilitar uma possível transferência de tecnologia para a indústria, posteriormente. O pH das soluções foi medido potenciometricamente, e para todas as soluções de licor pirolenhoso foi de cerca pH 4.

O ácido acético foi utilizado para comparação dos resultados, posto que alguns trabalhos apontam que: i) este é um dos principais componentes do licor pirolenhoso [16]; e ii) este é o principal agente anodizante do licor pirolenhoso para titânio [7] e nióbio [17]. As concentrações escolhidas foram de 4% em volume [10]. Assim, considerou-se que o componente ácido acético foi também diluído na proporção da diluição das soluções de licor pirolenhoso.

2.3. Parâmetros do processo

O equipamento utilizado para realização do processo eletrolítico foi uma fonte de tensão X corrente (300V – 0,5A), ligada a um computador e controlada remotamente pelo software INFTEC 5.0. A partir deste software foi possível parametrizar os dados de corrente (A) e tempo (s) e acompanhar a evolução da tensão (T) durante o experimento.

Optou-se por estabelecer um processo em modo galvanostático, com densidade de corrente de 50 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ pelo tempo de 600 s, com agitação de 50 rotações por minuto (RPM). A densidade de corrente e o modo de

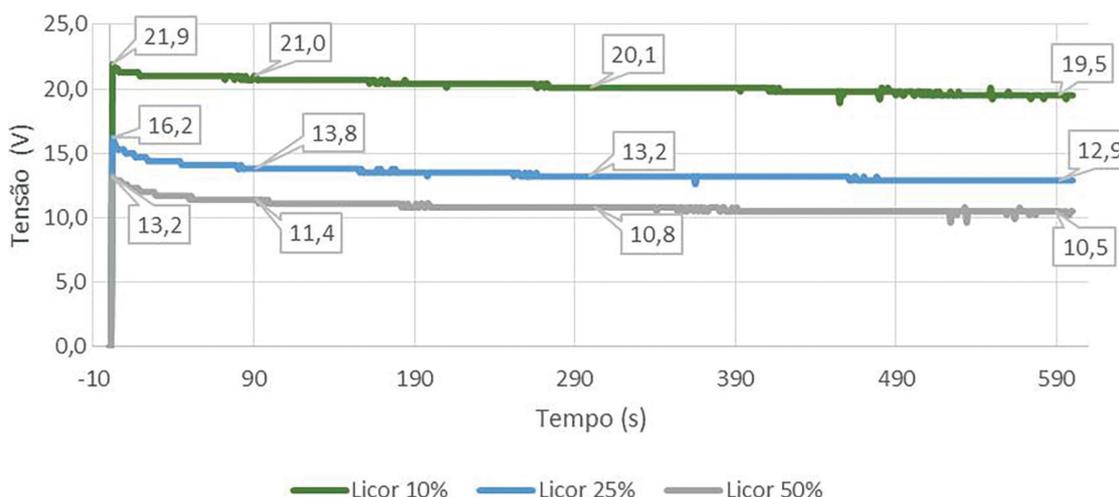


Figura 1: Transiente de potencial das amostras anodizadas em licor pirolenhoso.

anodização escolhidos basearam-se nos estudos de WANG *et al.* [18] para anodização de alumínio com ácido oxálico e etanol. A montagem do processo de anodização, teve o alumínio (ânodo) e uma haste de platina (cátodo). Após o término as amostras foram lavadas com água da rede de abastecimento público e secas com ar frio.

Com foco em viabilizar um processo de baixo custo e minimizando gasto energético para facilitar uma posterior transferência de tecnologia, estes experimentos foram conduzidos com os eletrólitos a temperatura ambiente.

2.4. Caracterização da superfície

A estereomicroscopia foi utilizada para se obter uma avaliação morfológica generalizada das variações das superfícies, permitindo a análise pela comparação das imagens das diferentes superfícies obtidas após o ensaio. 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 a caracterização morfológica das superfícies anodizadas foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) 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.

Para a análise de hidrofobicidade das amostras utilizou-se a técnica de ângulo de contato pelo método da gota sésil. Para esta análise utilizou-se gotas de 8,3 µL de água da rede de abastecimento público, através de uma agulha de 0,4 mm, com vazão de 2 µL/s. O equipamento utilizado foi um goniômetro modelo OCA 15EC, da marca LabControl.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Transiente de potencial no licor pirolenhoso

A Figura 1 apresenta o gráfico gerado a partir de dados coletados durante os ensaios com licor pirolenhoso por um tempo de 600 s. Observou-se um padrão na formação das curvas do transiente de potencial e as diferentes concentrações do licor pirolenhoso influenciaram inversamente na elevação de potencial, mostrando que quanto maior a diluição (menor concentração) do eletrólito também maior foram as tensões alcançadas durante o processo.

Na Figura 2 é apresentado o detalhe da Figura 1 comportamento inicial do transiente de potencial em solução L10, L25 e L50 e 600s. Analisando as Figuras 1 e 2, verifica-se no comportamento do transiente de potencial a formação de um pico de tensão nos segundos iniciais seguido de queda gradativa no decorrer do processo, esta elevação linear de potencial entre 1 e 2 s corresponde a taxa de anodização ($\partial V/\partial t$) (Tabela 3). Nesta região da curva (mostrada em detalhe na Figura 2), toda a corrente aplicada no processo é direcionada para a formação de óxido na superfície da amostra. Este comportamento caracteriza este como um processo de anodização.

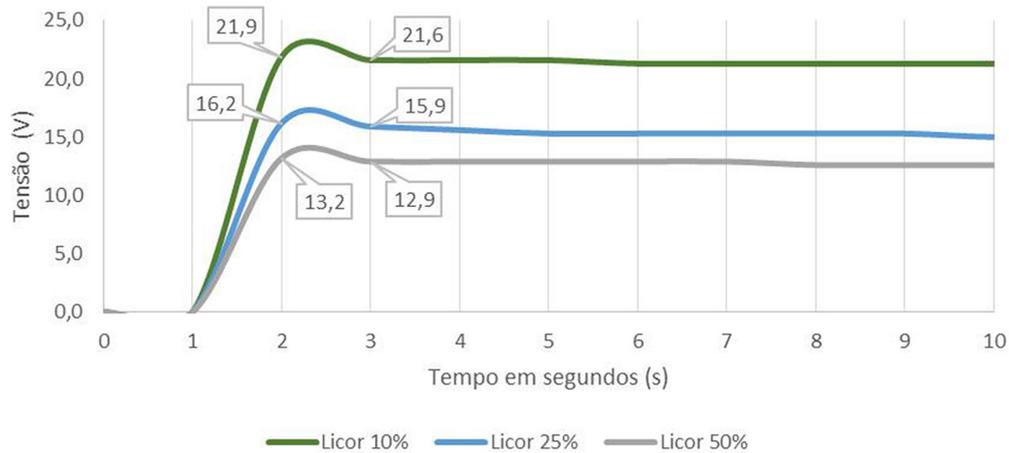


Figura 2: Detalhe da Figura 1 comportamento inicial do transiente de potencial em solução L10, L25 e L50 e 600s.

Tabela 3: Taxas de anodização, em $V.s^{-1}$, encontrados para as amostras anodizadas licor pirolenhoso.

AMOSTRA	TAXA ANODIZAÇÃO (V/s)
L10	10,95
L25	8,1
L50	6,6

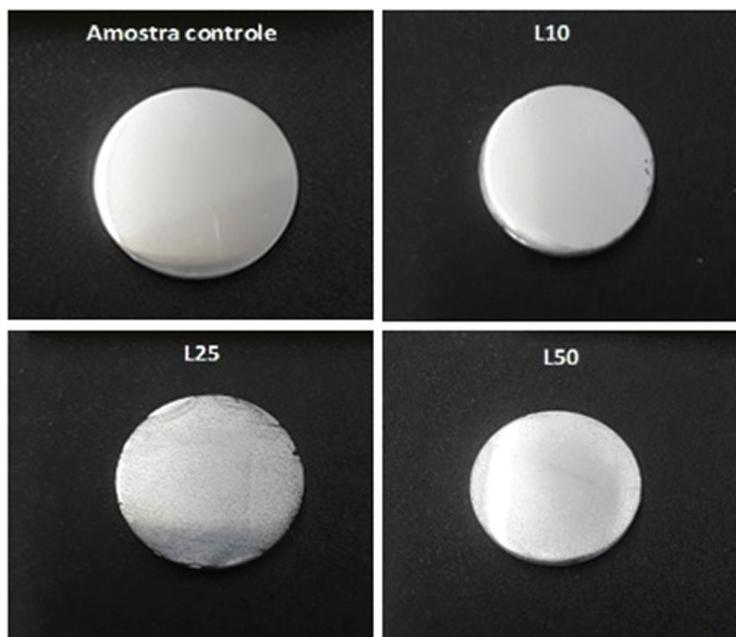


Figura 3: Amostra controle e anodizadas em solução L10, L25 e L50.

As taxas de anodização para alumínio costumam ter valores maiores para densidades de corrente de cerca de 50 mA.cm^{-2} [19] do que aqueles observados neste estudo. Mas, como o eletrólito é formado por uma mistura de compostos orgânicos, estes podem interferir no processo de anodização, diminuindo as taxas de anodização e conseqüentemente os potenciais finais gerados. ABDEL REHIM *et al.* [20] obtiveram um comportamento semelhante do potencial na anodização de alumínio em temperatura ambiente e com mistura de ácido sulfúrico e íons orgânicos, identificando que os compostos orgânicos causam uma diminuição na taxa de anodização conforme a sua concentração. Isso ajuda a explicar também o comportamento do licor pirolenhoso como eletrólito: na amostra L50, a taxa de anodização e o potencial final foram menores do que na amostra L10, visto que a concentração de íons orgânicos na primeira é maior do que na segunda.

A Figura 3 mostra o aspecto visual das amostras anodizadas com licor pirolenhoso.

Tabela 4: Espessura de camada estimada para as amostras anodizadas no licor pirolenhoso, com taxa de crescimento de óxido de 1,2 nm/V [22].

AMOSTRA	POTENCIAL FINAL (V)	ESPESSURA ESTIMADA (nm)
L10	21,6	26
L25	15,9	19
L50	12,9	16

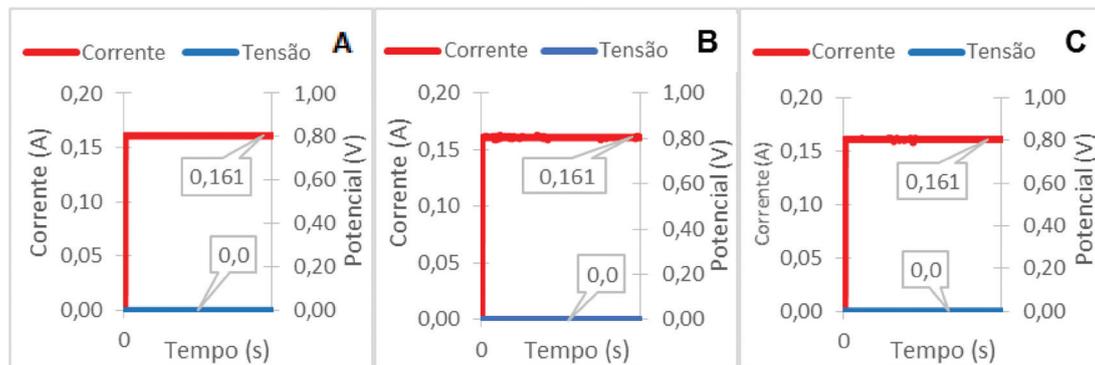


Figura 4: Comportamento nos ensaios eletroquímicos AA0,4 (A), AA1 (B) e AA2 (C).

Nela, percebe-se que ainda há a presença do brilho característico do processo de preparação metalográfica, evidenciando que a camada de óxido gerada é provavelmente fina (baixa espessura). Segundo LI *et al.* [21], a espessura final da camada de óxido é proporcional ao potencial de anodização, com uma relação de anodização de 1,1 a 1,4 nm/V, de acordo com o eletrólito. O óxido resultante no trabalho de referência, obtido com eletrólito orgânico a base de etilenoglicol, foi descrito como amorfo, apresenta defeitos pontuais, como vazios, intersticiais e impurezas do eletrólito. A partir desta relação de anodização foi possível estimar a espessura de camada, mostrada na Tabela 4, utilizando uma taxa média de crescimento de óxido de 1,2 nm/V [22].

A anodização de titânio com licor pirolenhoso também gera óxidos finos, porém coloridos, num amplo espectro cromático [7]. O nióbio também é outro metal válvula que comporta-se de maneira semelhante quando anodizado em licor pirolenhoso, gerando camadas de óxidos finos róseos. MUELLER *et al.* [17], evidenciaram a influência do ácido acético presente no licor pirolenhoso no processo de anodização do nióbio com densidades de corrente de 18,7 mA.cm⁻², mostrando que este composto é o principal agente anodizante para nióbio e titânio. Contudo, YOUNG [23] aponta que o ácido acético comporta-se como um agente de dissolução eletroquímica do óxido formado de alumínio. Assim, aparentemente no processo de anodização do alumínio em licor pirolenhoso o ácido acético presente no eletrólito pode ser um agente “anticorrosivo”, ao contrário do comportamento visto para titânio e nióbio citado na literatura [7, 17].

3.2. Transiente de potencial do ácido acético

A Figura 4 mostra o comportamento eletroquímico do alumínio em ácido acético em condição galvanostática.

Observa-se na Figura 4 que a corrente, depois da inércia elétrica (o tempo compreendido entre o início do processo até atingir a corrente estabelecida, que é de cerca de 2 s), manteve-se constante durante todo o tempo de ensaio. O comportamento do transiente de potencial não apresentou uma elevação da curva, conforme esperado em processos de anodização; em contrapartida, durante os experimentos com ácido acético houve evolução gasosa, sendo este um indicativo de interação eletroquímica [24]. Conforme ZHAO *et al.* [24], essa interação pode gerar alterações na superfície da amostra. O comportamento do processo encontrado no presente estudo é muito semelhante ao processo de eletropolimento realizado por BUHLERT *et al.* [25] com eletrólitos de ácido fosfórico, sulfúrico e misturas de ambos os ácidos, com densidades de corrente variando de 20 a 40 mA.cm⁻², para melhorar o brilho do alumínio para aplicação em painéis fotovoltaicos. Isso mostra que a densidade de corrente utilizada neste trabalho é compatível com parâmetros de eletropolimento para alumínio. O fato de não haver elevação do potencial também evidencia que a formação de óxidos não ocorreu, caracterizando uma primeira etapa de eletropolimento, chamada de decapagem (*etching*), onde a interação é mais química do que eletroquímica, e que costuma ocorrer em baixas densidades de corrente [26].

A Figura 5 mostra as superfícies de alumínio eletroliticamente tratadas em ácido acético e compara os resultados obtidos com a amostra controle. Os resultados evidenciam um aumento do brilho das superfícies anodizadas, característica comum em processos de eletropolimento.

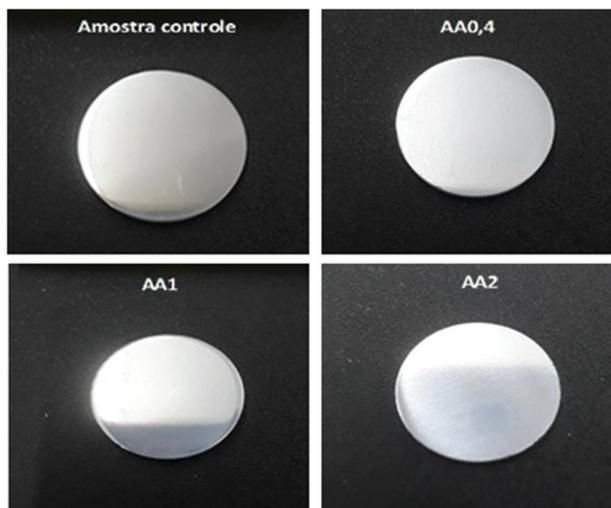


Figura 5: Amostras eletropolidas em solução AA 0,4, AA 1 e AA 2.

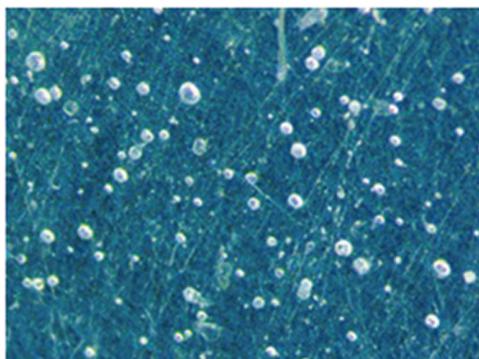


Figura 6: Estereomicroscopia do alumínio amostra controle em aumento de 160x. A barra de escala foi suprimida, para evidenciar apenas o comportamento geral da superfície das amostras.

Em estudo utilizando ethalina (mistura eutética de cloreto de colina e etilenoglicol) como eletrólito, KITYK *et al.* [27], obtiveram características de superfície semelhantes em potenciais relativamente baixos, aumentando o brilho das amostras conforme aumento do potencial. Observa-se na Figura 5, que não há diferença no aspecto visual das amostras. Este fato denota que, nas diluições propostas, a concentração do eletrólito parece não ser variável de influência, sendo a densidade de corrente utilizada (que foi a mesma para todas as amostras) a variável predominante.

3.3. Caracterização morfológica

Os resultados de estereomicroscopia evidenciaram a formação de diferentes superfícies, dependendo do tratamento realizado. A Figura 6 mostra a superfície da amostra de controle, com marcas características da preparação metalográfica, os pontos brancos visíveis podem ser inclusões, impurezas ou também resquícios da pasta de diamante utilizada no polimento [28, 29].

A Figura 7 ilustra a estereomicroscopia das amostras L10 (A), L25 (B), L50 (C), AA0,4 (D), AA1(E) e AA2 (F) em aumento de 160x. Analisando as Figuras 6 e 7, verifica-se superfícies distintas entre as amostras tratadas em licor pirolenhoso e aquelas tratadas em ácido acético. Todos os tratamentos realizados provocaram algum tipo de alteração na superfície das amostras, se comparadas com a amostra da Figura 6.

Os pontos escuros que aparecem na Figura 7-A, 7-B e 7-C remetem a presença de depressões que podem ser do processo de fabricação do material (macrodefeitos), como buracos, talvez evidenciados pelo processo de dissolução associado à anodização, ou, mais possivelmente, mostrem locais de formação preferencial de início de formação de poros anódicos. Por sua vez, os pontos claros possivelmente sejam concreções de óxido cristalino, resultante do envelhecimento do óxido [30]. É possível observar ainda a presença de riscos da etapa de preparação metalográfica nas superfícies das amostras anodizadas em L25 (07-B) e L50 (07-C), o que sugere que a espessura de camada nelas seja menor em relação à amostra L10. De igual modo, as amostras L25 e L50 mostram uma quantidade maior de pontos escuros, o que pode explicar o fato de a espessura de camada nelas

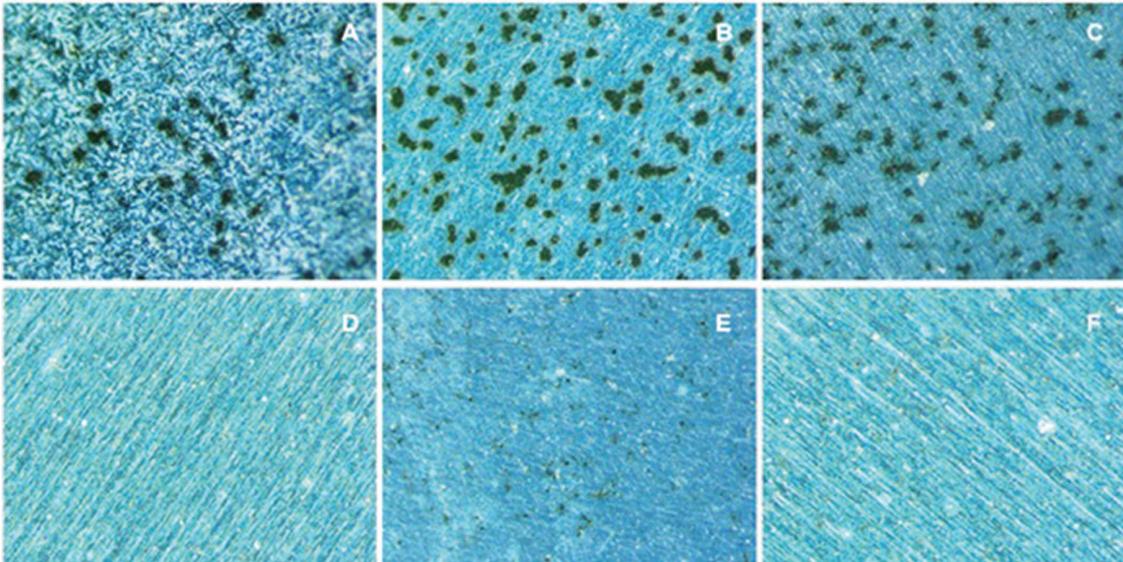


Figura 7: Estereomicroscopia das amostras L10 (A), L25 (B), L50 (C), AA0,4 (D), AA1(E) e AA2 (F) em aumento de 160 \times . A barra de escala foi suprimida, para evidenciar apenas o comportamento geral da superfície das amostras.

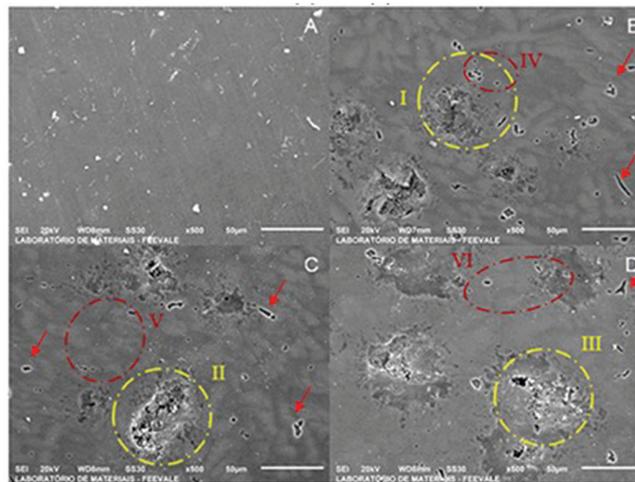


Figura 8: Micrografia (magnitude de 500 \times) da superfície controle (A) e das amostras L10 (B), L25 (C) e L50 (D).

ser menor do que na amostra L10, posto que esses pontos podem ser pontos de dissolução do óxido barreira para a formação de óxido poroso.

As amostras tratadas em ácido acético (Figura 7-D, 7-E e 7-F) mostram que ocorreu uma dissolução eletroquímica durante o experimento, acompanhando as linhas oriundas do processo de preparação metalográfica. Que segundo ADAMS *et al.* [31] são oriundas do processo de decapagem eletroquímica pela ação do eletrólito, já caracterizando este processo como eletropolimento.

3.4. Caracterização morfológica no licor pirolenhoso

A Figura 8 mostra a morfologia da superfície das amostras tratadas com licor pirolenhoso. As micrografias obtidas ao MEV indicam a ocorrência de formação de uma película óxido nas amostras L10, L25 e L50 (região V em destaque na Figura 8-C, mas que aparece nas demais amostras), em comparação à amostra de controle. Essa região mostrada parece ter uma rugosidade maior do que a superfície da amostra controle, e evidencia a formação de óxido tipo barreira. Nota-se na região IV e VI, em destaque, a presença de poros, que podem tanto ser pites de corrosão [22], ou oriundos da formação do óxido, evidenciando um rompimento localizado do dielétrico pela abertura de canais de descarga (em formato circular ou de ranhura) [32]. Embora o transiente de potencial de todas as amostras manteve-se constante, não apresentando quedas bruscas que evidenciasse o rompimento do dielétrico – ou seja, o óxido já gerado – esse rompimento parece ter ocorrido superficialmente ao

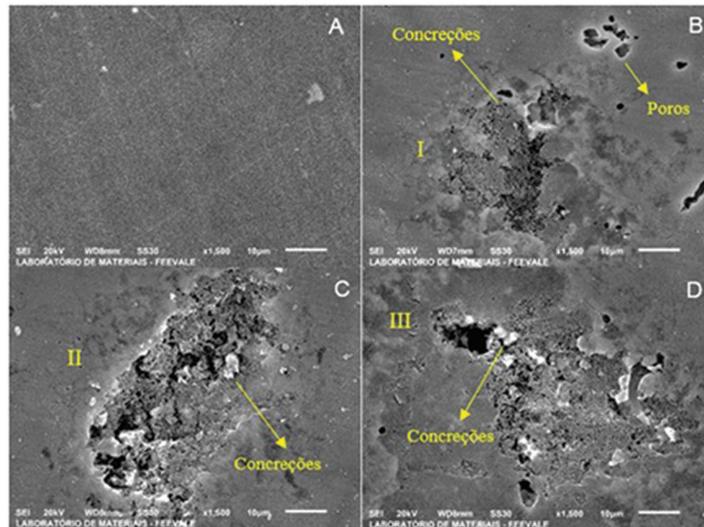


Figura 9: Micrografias em magnitude de 1500× da superfície antes (A) e após anodização com licor pirolenhoso L10 (B), L25 (C) e L50 (D).

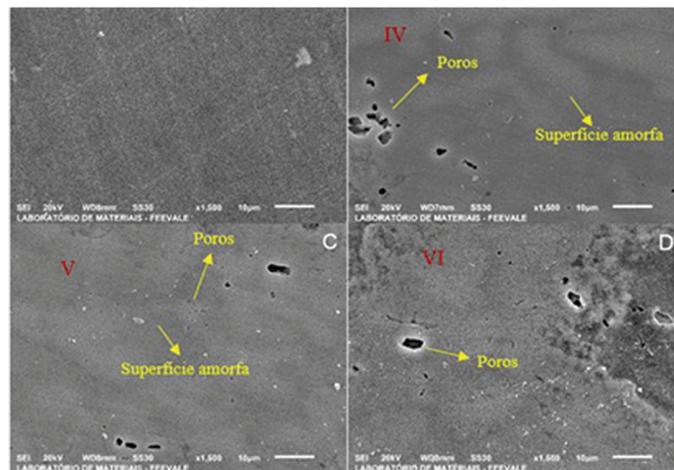


Figura 10: Micrografia X1500 (2) da superfície antes (A) e após anodização com licor pirolenhoso L10 (B), L25 (C) e L50 (D).

óxido barreira formado, e representa um canal de passagem para a corrente elétrica chegar a camadas inferiores do óxido. Nas regiões II e III, um aspecto pulverulento destaca-se na superfície da amostra. Segundo LI *et al.* [21], que estudaram o efeito da temperatura de anodização e adição de ácido orgânico na estrutura e resistência à corrosão de filmes de óxido de alumínio anódico, em temperatura de anodização até 30°C, a superfície dos filmes de óxido tem morfologia semelhante a pós aglomerados, com paredes dos poros mais finas e propensos a quebra sob estresse mecânico.

Também se percebe na região V características de uma superfície mais homogênea que remete a formação inicial de óxido amorfo. A amostra L10 aparenta ter mais região de óxido amorfo, uma maior quantidade de canais de descarga (embora menores em relação aos que aparecem nas amostras L25 e L50) e uma menor quantidade de pontos pulverulentos. Tal fato parece indicar que a superfície do óxido barreira é mais homogênea em L10 do que em L25 e L50, com menos irregularidades que remetam a um processo de dissolução. Nas Figuras 9 e 10 são ilustradas a ampliação das regiões citadas em mais detalhes.

Na Figura 9, as regiões I, II e III, de aspecto pulverulento, parecem indicar uma re-anodização em canais de descarga [32] ou em locais de rompimento mecânico [21]. Na amostra L10, contudo, a re-anodização parece ser mais lenta do que nas amostras L25 e L50, onde o aparecimento de concreções cristalinas é mais significativo. Por efeito Joule, próximo aos canais de descarga a temperatura local aumenta, o que faz com que a alumina

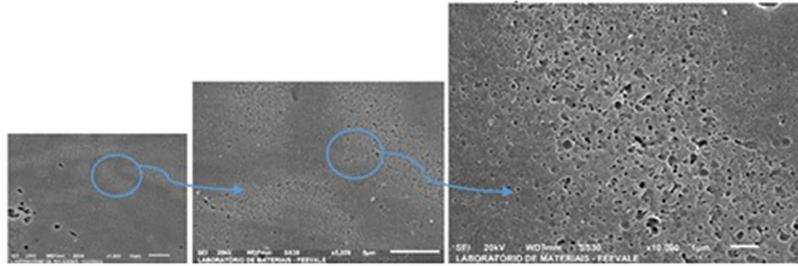


Figura 11: Detalhe na micrografia da superfície anodização com licor pirolenhoso L10.

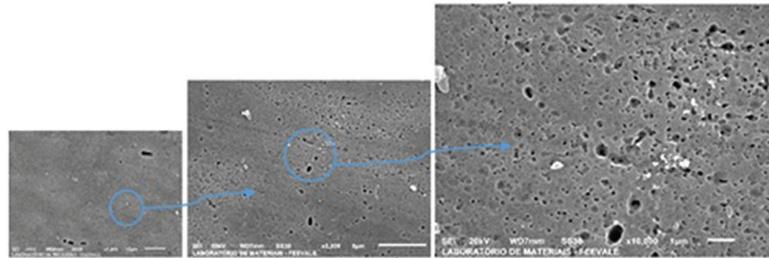


Figura 12: Detalhe na micrografia da superfície anodização com licor pirolenhoso L25.

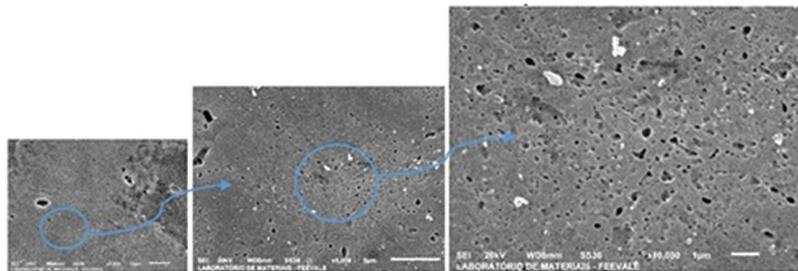


Figura 13: Detalhe na micrografia da superfície anodização com licor pirolenhoso L50.

(Al_2O_3) passe da fase amorfa para a fase cristalina, buscando uma maior estabilidade química, e “despenda-se” da camada de óxido barreira formando as concreções [32].

Nas Figuras 11, 12 e 13 são apresentados as micrografias que detalham as superfícies anodizadas em licor pirolenhoso.

Analisando as Figuras 11, 12 e 13 verifica-se também uma formação porosa bem definida, mas com uma distribuição aleatória na região de óxido amorfo. Uma hipótese a ser avaliada é que esta formação porosa possa ser oriunda do processo de decapagem química, porém a superfície apenas decapada não foi analisada neste estudo. Sabe-se que a decapagem pode também gerar pequenos pontos provenientes da dissolução de material sobre a superfície metálica [23].

Observa-se nas micrografias que houve a formação de poros de forma mais concentrada. Além disso, se verificou uma heterogeneidade no tamanho de poros com dimensões variando entre 83 nm-250 nm. Nas Figuras 12 e 13, respectivamente as soluções L25 e L50, observa-se características semelhantes, com poros variando entre 160 nm-300 nm. Verifica-se também nas imagens detalhadas que na anodização com L25, os poros ainda fase inicial já sugerem uma tendência a formação de poros maiores se comparados a amostra anodizada em solução L10. Neste aspecto, a anodização de alumínio em licor pirolenhoso assemelha-se a processos de *Mild Anodization* [14, 33]. Contudo, embora obteve-se em licor pirolenhoso camadas anódicas com poros nanométricos, estes não são organizados em linha como os obtidos pela técnica de *Mild Anodization*.

3.5. Caracterização morfológica no ácido acético

A Figura 14 mostra as superfícies alumínio tratadas com ácido acético como solução eletrolítica em concentrações distintas.

As características observadas nas imagens da Figura 14 sugere que este seja um processo de eletropoliamento anódico. Na Figura 14-AAA0,4, verifica-se a formação de textura uniforme na superfície, aparentemente

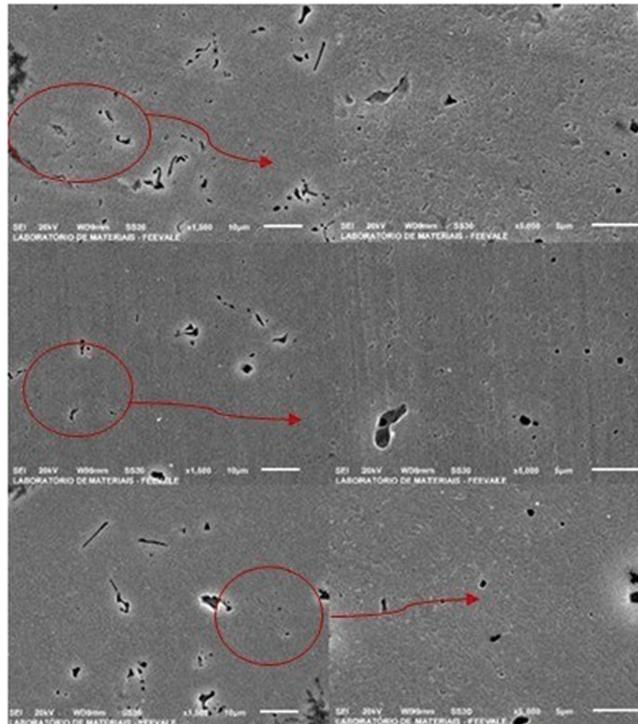


Figura 14: Micrografias da superfície e detalhe após eletropolimento com ácido acético AA 0,4 (B), AA 1 (C) e AA 2 (D).

Tabela 5: Ângulo de contato e desvio padrão para as amostras anodizadas em licor pirolenhoso e decapadas ácido acético.

AMOSTRA	ÂNGULO CONTATO EM GRAUS (°)	DESVIO PVADRÃO EM GRAUS (°)
Controle	74,7	1,4
L10	91,6	1,6
L25	59,3	1,9
L50	62,4	1,3
AA 0,4	77,4	1,2
AA 1	31,1	1,7
AA 2	65,0	1,8

mais rugosa em relação ao controle com presença de poros que remetem a canais de descarga, comuns em superfícies eletropolidas de alumínio. Analisando nas Figuras 14-B AA 1 e 14-C AA 2, percebe-se marcas da preparação metalográfica nas superfícies, o que pode ser uma evidencia de que a atividade de dissolução eletroquímica nestes casos não foi tão efetivo quanto na amostra AA 0,4.

Morfologias semelhantes a estas foram encontradas, em trabalho sobre a melhoria de eletropolimento de liga de 1100 Al para aplicações solares térmicas, o experimento comparou as superfícies geradas por dois eletrólitos, uma mistura de ácidos sulfúrico, fosfórico e nítrico, e outra solução de Brytal, em modo galvanostático. Na comparação a solução de Brytal gerou uma superfície uniforme com concreções de fase cristalina de alumina anódica [34]; porém, no presente trabalho (Figura 14), essas concreções não foram encontradas. Isso pode estar associado a concentração dos eletrólitos, cerca de 10 vezes menor do que as utilizadas no trabalho de SEPÚLVEDA *et al.* [34].

3.6. Molhabilidade

Os dados obtidos no ensaio de molhabilidade pelo método da gota séssil estão apresentados pelo ângulo de contato médio para cada amostra e também o desvio padrão, conforme Tabela 5. Para facilitar a visualização, a Figura 15 compara o comportamento das amostras durante o ensaio de molhabilidade em relação a amostra de controle.

A molhabilidade da amostra de controle denota que a superfície do alumínio polido metalograficamente mostra-se hidrofílica, concordando com outros resultados da literatura para este tipo de tratamento superficial [35].

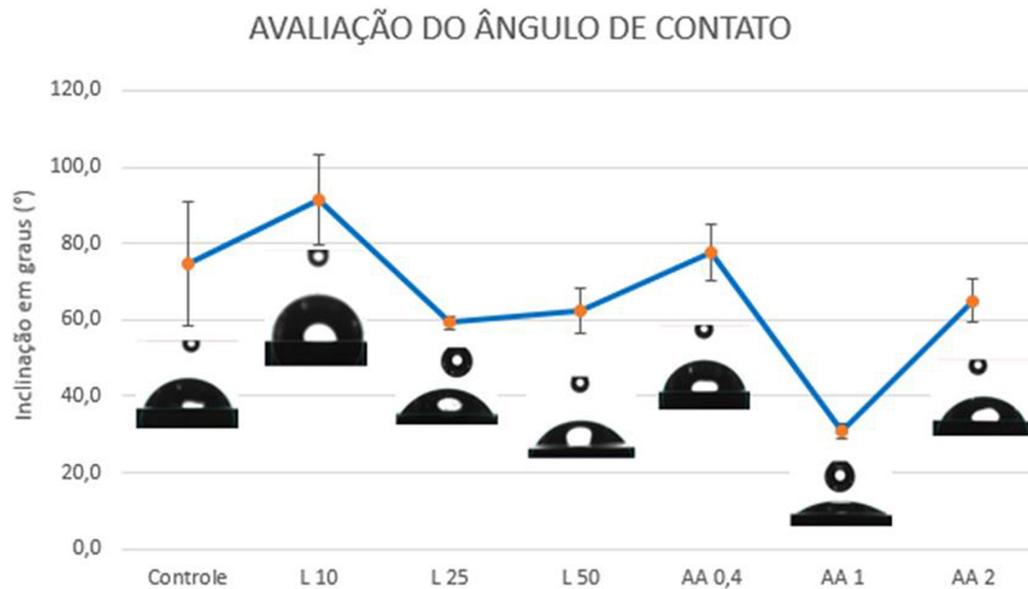


Figura 15: Avaliação do ângulo de contato para as amostras anodizadas em licor pirolenhoso e decapadas ácido acético.

Nas amostras eletropolidas em ácido acético, destaca-se o decréscimo na inclinação do ângulo de contato da amostra AA1 comparada a amostra controle, este resultado evidencia que após o tratamento nesta concentração a superfície alterou suas características iniciais, aumentando o comportamento hidrofílico da amostra, gerando expectativas com relação a possíveis aplicações em que se faz necessária uma interação de afinidade entre o fluido e o material. Contudo, as demais amostras em ácido acético, considerado o desvio padrão, não apresentaram alterações significativas em relação à amostra de controle. Resultados semelhantes foram obtidos por RODRIGUES *et al.* [35], em trabalho com eletropolimento de alumínio com ácidos sulfúrico e fosfórico em baixas concentrações. O comportamento da amostra AA1 pode ter sido influenciado também por alguma variação na superfície oriunda da preparação metalográfica inicial, que por ser um processo manual pode trazer variabilidades. Avaliando as amostras AA0,4 e AA2, verifica-se que o desvio padrão foi menor do que o desvio padrão da amostra de controle, mostrando que o processo de eletropolimento permitiu uma superfície possivelmente mais homogênea, como demonstrado pela literatura [36].

Para as amostras anodizadas em licor pirolenhoso L25 e L50 o gráfico na Figura 15 indica um aumento da característica hidrofílica comparada a amostra controle. A exceção foi o comportamento da amostra L10 que obteve no ensaio um ângulo superior aos 90°, o que evidencia que o tratamento com esta concentração confere características hidrofóbicas. Portanto, o efeito da diluição do eletrólito no caso do licor pirolenhoso é uma variável significativa para o processo de modificação superficial do alumínio nas condições eletroquímicas de processo utilizadas. A formação de uma superfície nanoestruturada mais homogênea em toda a amostra L10, mostrada na Figura 11 parece ter influência sobre o comportamento hidrofóbico em molhabilidade, concordando com a literatura, que mostra um aumento da hidrofobicidade com a formação de estruturas anódicas de alumínio com diversas morfologias [37].

4. CONCLUSÕES

A partir deste estudo foi possível constatar que o alumínio 6061 submetido a um processo eletroquímico em modo galvanostático, utilizando licor pirolenhoso e ácido acético como eletrólitos resultaram em comportamento diferentes. O primeiro caracterizou-se em um processo de anodização com formação de uma camada fina de óxido. Por sua vez, o segundo apresentou um comportamento característico de um processo de eletropolimento, prevalecendo a ocorrência de dissolução eletroquímica na superfície.

As concentrações influenciaram nos comportamentos eletrolíticos durante o processo, pode-se concluir no caso do licor pirolenhoso que a diluição interfere na elevação dos potenciais de anodização, os compostos orgânicos existentes no licor atuam dificultando passagem de energia e a interação dos eletrodos. Com relação ao ácido acético pode-se afirmar que as diferentes superfícies obtidas evidenciaram, que nas concentrações AA0,4 e AA2 o processo de dissolução eletroquímica não foi efetivo.

As morfologias das amostras nos dois eletrólitos apresentaram formações porosas que podem ser resultantes da formação de canais de descarga. Em ambos os eletrólitos em comparação com a amostra controle é

visível a formação mais rugosa da superfície, porém com textura mais uniforme em tratamentos com ácido acético e formações com poros desorganizados no caso do licor pirolenhoso.

Foram relevantes nos ensaios de molhabilidade das superfícies, os resultados obtidos nas concentrações L10 e AA1, em que após o tratamento foram obtidas respectivamente comportamento mais hidrofóbico para L10 e mais hidrofílico para o AA1 em comparação com a amostra controle.

Por fim, este trabalho mostrou que é possível anodizar alumínio 6061 em soluções de licor pirolenhoso, obtendo camadas finas de óxido, sendo que quanto menor a concentração mais nanoestruturadas são superfícies obtidas, assemelhando-se aos padrões obtidos em *Mild Anodization* tradicional.

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] HOTT, M.V.M., FREITAS, K.M., SILVA, L.A., *et al.*, “Comparative study between microporous and nanoporous films of TiO₂ produced by the electrochemical process of anodization on Ti6Al4V alloy”, *Matter*, v. 26, n. 4, pp. e13072, 2021.
- [2] HOTT, M.V.M., SILVA, L.A., SILVA, S.N., “Development of TiO₂ films produced by electrochemical treatment on Ti6Al4V alloy: its physical-chemical and mechanical characterization”, *Matter*, v. 25, n. 4, pp. e-12902, 2020.
- [3] CHASSOT, E.F., CHENNEL, P., CUEFF, R., *et al.*, “Anodic alumina oxide surfaces prepared by dual hard and mild anodization at subzero temperature: Surface microscopic characterization and influence on wettability”, *Surfaces and Interfaces*, v. 19, n. 100473, 2020.
- [4] QUITÉRIO, P., APOLINÁRIO, A., MENDES, A., *et al.*, “The role of mild and hard anodization regimens of iron oxide nanotubes in the photoelectrochemical performance”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 926, pp. 116903, 2022. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116903>
- [5] GOMES, G.M.F., ENCARNAÇÃO, F., “The environmental impact on air quality and exposure to carbon monoxide from charcoal production in southern Brazil”, *Environmental Research*, v. 116, pp. 136–139, 2012. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envres.2012.03.012>. PubMed PMID: 22541721.
- [6] CAMPOS, Â.D., *Informação técnica sobre extrato pirolenhoso*, Pelotas, Embrapa, 2018.
- [7] FUHR, L.T., MOURA, Â.B.D., CARONE, C.L.P., *et al.*, “Colored anodizing of titanium with pyrolytic solutions of black wattle”, *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 25, n. 2, pp. 1–18, 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620200002.1058>
- [8] FUHR, L.T., MOURA, Â.B.D., CARONE, C.L.P., *et al.*, “Anodização colorida de titânio com soluções pirolenhosas de acácia negra”, *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 25, n. 2, pp. e-12658, 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620200002.1058>
- [9] YU, X., ZHANG, G., ZHANG, Z., *et al.*, “Research on corrosion resistance of anodized and sealed 6061 aluminum alloy in 3.5% sodium chloride solution”, *International Journal of Electrochemical Science*, v. 18, n. 5, pp. 100092, 2023. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijoes.2023.100092>
- [10] MANZANO, C.V., RAMOS, D., PETHO, L., *et al.*, “Controlling the color and effective refractive index of Metal-Anodic Aluminum Oxide (AAO)-Al nanostructures: morphology of AAO”, *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 122, n. 1, pp. 957–963, 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b11131>
- [11] KUSHNIR, S.E., NAPOLSKII, K.S., “Thickness-dependent iridescence of one-dimensional photonic crystals based on anodic alumina”, *Materials & Design*, v. 144, pp. 140–150, 2018. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2018.02.012>
- [12] NAZIRUDDIN, M., PATRICK, G.C., MCCUNE, L., “Treatment of an anodizing waste to water-quality-based effluent limits”, *Metal Finishing*, v. 90, n. 2, pp. 69–74, 1992.
- [13] SOUZA, M.T., SIMÃO, L., MONTEDO, O.R.K., *et al.*, “Aluminum anodizing waste and its uses: an overview of potential applications and market opportunities”, *Waste Management (New York, N.Y.)*, v. 84, pp. 286–301, 2019. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2018.12.003>. PubMed PMID: 30691903.
- [14] LEE, W., “The anodization of aluminum for nanotechnology applications”, *JOM*, v. 62, n. 6, pp. 57–63, 2010. doi: <http://dx.doi.org/10.1007/s11837-010-0088-5>

- [15] FURTADO, C.M., “Pyroligneous liquor produced from acacia mearnsii de wild wood under controlled conditions as a renewable source of chemicals”, *Química Nova*, v. 38, n. 8, pp. 1068–1074, 2015.
- [16] SCHMITZ, T., KREUTZ, O.C., BIANCHIN, L., *et al.*, “Dejeto suíno e extrato pirolenhoso - influência na retenção/lixiviação de metais no solo”, *Revista Liberato*, v. 18, n. 29, pp. 65–74, 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.31514/rliberato.2017v18n29.p65>
- [17] 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”, *Tecnológica em Metalurgia, Materiais e Mineração*, v. 18, n. 2314, pp. 1–9, 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.4322/2176-1523.20212314>
- [18] WANG, Z., LIN, W., SONG, W., *et al.*, “Preliminary investigation on concentrating of acetol from wood vinegar”, *Energy Conversion and Management*, v. 51, n. 2, pp. 346–349, 2010. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2009.09.031>
- [19] YI, L., ZHIYUAN, L., XING, H., *et al.*, “Investigation of intrinsic mechanisms of aluminium anodization processes by analyzing the current density”, *Royal Society of Chemistry Advances*, v. 2, n. 12, pp. 5164, 2012. doi: <http://dx.doi.org/10.1039/c2ra01050j>
- [20] ABDEL REHIM, S.S., HASSAN, H.H., AMIN, M.A., “Galvanostatic anodization of pure Al in some aqueous acid solutions Part I: Growth kinetics, composition and morphological structure of porous and barrier-type anodic alumina films”, *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 32, n. 11, pp. 1257–1264, 2002. doi: <http://dx.doi.org/10.1023/A:1021662814303>
- [21] 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>
- [22] 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>
- [23] YOUNG, L., *Anodic oxid films*, Londres, Academic Press, 1961.
- [24] 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.
- [25] BUHLERT, M., GARTNER, M., MODREANU, M., *et al.*, “Characterisation of electropolished aluminium surfaces”, *Galvanotechnik*, v. 95, n. 7, pp. 1629–1634, 2004.
- [26] YANG, G., WANG, B., TAWFIQ, K., *et al.*, “Electropolishing of surfaces: theory and applications”, *Surface Engineering*, v. 33, n. 2, pp. 149–166, 2016. doi: <http://dx.doi.org/10.1080/02670844.2016.1198452>
- [27] KITYK, A.A., PROTSENKO, V.S., DANILOV, F.I., *et al.*, “Electropolishing of aluminium in a deep eutectic solvent”, *Surface and Coatings Technology*, v. 375, pp. 143–149, 2019. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.07.018>
- [28] 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, 2019. doi: <http://dx.doi.org/10.1007/s12540-019-00310-6>
- [29] 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. 1, n. 1, pp. 1–10, 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-021-06565-y>
- [30] LEACH, J.S.L., PEARSON, B.R., “Crystallization in anodic oxide films”, *Corrosion Science*, v. 28, n. 1, pp. 43–56, 1988. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X\(88\)90005-4](http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X(88)90005-4)
- [31] ADAMS, F.V., AKINWAMIDE, S.O., OBADELE, B., *et al.*, “Comparison study on the corrosion behavior of aluminum alloys in different acidic media”, *Materials Today: Proceedings*, v. 38, pp. 1040–1043, 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.781>
- [32] 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>
- [33] FESCHET-CHASSOT, E., CHENNELL, P., CUEFF, R., *et al.*, “Anodic alumina oxide surfaces prepared by dual hard and mild anodization at subzero temperature: surface microscopic characterization and

- influence on wettability”, *Surfaces and Interfaces*, v. 19, pp. 100473, 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100473>
- [34] SEPÚLVEDA, M., QUINTERO, D., CASTAÑO, J.G., *et al.*, “Improved two-step Brytal process for electropolishing of aluminum alloys”, *Corrosion Science*, v. 136, pp. 386–392, 2018. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2018.03.031>
- [35] RODRIGUES, S.P., ALVES, C.F.A., CAVALEIRO, A., *et al.*, “Water and oil wettability of anodized 6016 aluminum alloy surfasse”, *Applied Surface Science*, v. 422, pp. 430–442, 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.204>
- [36] KIM, S., POLYCARPOU, A.A., LIANG, H., “Electrical-potential induced surface wettability of porous metallic nanostructures”, *Applied Surface Science*, v. 351, pp. 460–465, 2015. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.05.148>
- [37] ZHANG, W., HUANG, L., ZI, C., *et al.*, “Wettability of porous anodic aluminium oxide membranes with three-dimensional, layered nanostructures”, *Journal of Porous Materials*, v. 25, n. 6, pp. 1707–1714, 2018. doi: <http://dx.doi.org/10.1007/s10934-018-0584-5>