



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Câmpus de São José do Rio Preto

Ana Carolina Alves Valério

**PREPARAÇÃO DE FILMES ESPESSOS DE ÓXIDO DE COBRE EM
MATRIZ DE ALUMÍNIO
PARA OBTENÇÃO DE PROPRIEDADES AUTOLIMPANTES E
ANTIMICROBIANAS**

São José do Rio Preto
2021

Ana Carolina Alves Valério

**PREPARAÇÃO DE FILMES ESPESSOS DE ÓXIDO DE COBRE EM
MATRIZ DE ALUMÍNIO
PARA OBTENÇÃO DE PROPRIEDADES AUTOLIMPANTES E
ANTIMICROBIANAS**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Silvania Lanfredi
Coorientador: Prof. Dr. Diogo Paschoalini Volanti

São José do Rio Preto
2021

V164p	Valério, Ana Carolina Alves
	PREPARAÇÃO DE FILMES ESPESSOS DE ÓXIDO DE COBRE EM MATRIZ DE ALUMÍNIO PARA OBTENÇÃO DE PROPRIEDADES AUTOLIMPANTES E ANTIMICROBIANAS /
	Ana Carolina Alves Valério. -- São José do Rio Preto, 2021
	30 f. : il., tabs., fotos
	Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto Orientadora: Silvania Lanfredi Coorientadora: Diogo Paschoalini Volanti
	1. Óxido de cobre. 2. Antimicrobiano. 3. Dip-coating. 4. Hidrofobicidade. I. Título

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada

Ana Carolina Alves Valério

**PREPARAÇÃO DE FILMES ESPESSOS DE ÓXIDO DE COBRE EM MATRIZ DE
ALUMÍNIO
PARA OBTENÇÃO DE PROPRIEDADES AUTOLIMPANTES E
ANTIMICROBIANAS**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Comissão Examinadora

Prof (a). Dr (a). Silvania Lanfredi.
UNESP – Câmpus de Presidente Prudente
Orientador

Prof. Dr. Prof. Dr. Celso Xavier Cardoso.
UNESP – Câmpus de Presidente Prudente

Dra. Elaine Cristina Paris.
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos

São José do Rio Preto
07 de outubro de 2021

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por sempre me confortar nos momentos de dificuldade, me dando força de vontade para superar os problemas e me mostrando que a calma, a paciência e a resignação é o melhor caminho a ser seguido.

Aos meus pais Artur e Neusa, pelo carinho, amor infinito e por sempre apoiarem os meus sonhos, me dando forças para que pudesse crescer com as minhas próprias asas, me confortando quando obstáculos ou dificuldades apareciam, acreditando no meu potencial.

Ao meu irmão Vitor, que sempre me ajudou nos momentos de dúvidas, me ensinado com muita calma e amor.

Agradeço a minha avó Lucia, pelo imenso amor, por toda a criação maravilhosa, juntamente aos meus pais, por sempre estar rezando por mim e por todos os beijos de boa noite.

Ao meu namorado Thiago pelos anos de convivência, compressão, amor, apoio dedicados a mim, pelas horas de conversa por telefone, pela ajuda nas traduções e principalmente pela paciência comigo.

À minha Orientadora Prof.^a Dr.^a Silvania Lanfredi e Coorientador: Prof. Dr. Diogo Paschoalini Volanti por me aceitarem em suas equipes, sempre me ajudando nas dificuldades e nos obstáculos que a pesquisa nos impõe, sempre com muita paciência.

Aos meus colegas de laboratório Bruna, Olávo e Bianca pela ajuda imensurável, no desenvolvimento dessa pesquisa.

Agradeço a toda equipe do LaCCeF e LabMatSus, todos colegas e professores nesses 2 anos de convívio.

Agradeço ao Ibilce, e a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram mais uma vez com a minha formação.

Muito obrigada!

“Vocês não podem esperar construir um mundo sem melhorar as pessoas. Cada um de nós deve trabalhar na sua própria melhora”

Marie Curie

Resumo

Esse trabalho propõe o desenvolvimento de superfícies de alumínio antimicrobiano e autolimpantes, com a deposição de um filme de óxido de cobre (CuO), obtido pelo método dos precursores poliméricos, para melhorar a resistência à corrosão e solucionar a necessidade de limpeza periódica de chapas de alumínio, bem como investigar as propriedades antimicrobianas. Essa deposição foi realizada através do método *dip-coating*, no qual a resina a base de cobre é depositada na matriz de alumínio por imersão. Para a degradação do CuCl₂ e a formação do filme de CuO, a matriz de alumínio foi tratada termicamente durante 2 horas na temperatura de 300 °C. Após a formação do filme de óxido de cobre (CuO) foram realizados testes para avaliar suas propriedades antimicrobianas, autolimpantes e anticorrosivas. Foram avaliados também as características abrasivas, além da caracterização estrutural por difração de raios X (DRX) e espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR). Foi investigada a atividade antimicrobiana para o fungo *candida albicans*, em placa de alumínio com 3 camadas de óxido de cobre. Investigou-se também o fungo *candida parapsilosis*, o qual não mostrou proliferação em nenhuma das 5 amostras analisadas. No quesito corrosão, todas as amostras sofreram corrosão ao meio que foi exposta. Todas as amostras apresentaram uma maior corrosão, quando comparada à amostra matriz de alumínio virgem + cromo e matriz de alumínio pintado. Quanto às propriedades de hidrofobicidade e autolimpante, as 5 amostras de alumínio investigadas com 1, 2, 3, 4 e 5 camadas de óxido de cobre apresentaram propriedades hidrofílicas. Não foi observado a formação de gotícula redonda ou parcialmente redonda. Porém, mesmo a superfície não possuindo uma característica hidrofóbica, esta apresentou propriedade autolimpante, de menor grau, comparada com superfícies hidrofóbicas ou superhidrofóbicas.

Palavras-chave: Óxido de cobre. Antimicrobiano. Dip-coating. Hidrofobicidade.

Abstract

This work aims the development of antimicrobial and self-cleaning aluminum surfaces, with the deposition of a copper oxide (CuO) film, obtained by the polymeric precursor method to improve the corrosion resistance and solve the need for periodic cleaning of aluminum sheets and also to investigate the antimicrobial properties. This deposition was carried out by the dip-coating method, in which the resin based on copper oxide is deposited in the aluminum matrix by immersion. Then, for the formation of the CuO film from degradation of the CuCl_2 , the aluminum matrix was heat treated for 2 hours at 300 °C. After the formation of the copper oxide (CuO) film, tests were performed to evaluate its antimicrobial, self-cleaning and anticorrosive properties. Abrasive characteristics were also evaluated, as well as the structural characterization by X-ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy (FTIR). Antimicrobial activity was investigated for the fungus *Candida albicans*, in aluminum plate with 3 layers of copper oxide, while for the fungus *Candida parapsilosis* was not observed the proliferation in any of the 5 samples. Regarding corrosion, all samples suffered corrosion to the environment that was exposed. All the samples showed a greater corrosion, when compared to the virgin aluminum matrix sample + chromium and painted aluminum matrix. In relation to the hydrophobicity and self-cleaning properties, the 5 aluminum samples with 1, 2, 3, 4 and 5 layers of copper oxide showed hydrophilic properties. The formation of round or partially round droplets were not observed. However, even the surface does not have a hydrophobic characteristic, it may still have a self-cleaning property, in lower degree, in relation to hydrophobic or superhydrophobic surfaces.

Keywords: Copper oxide, antimicrobial, dip-coating, hydrophobicity.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	10
1.1 Pintura por Coil Coating.....	10
1.2 Painéis de ACM (<i>Aluminum Composite Material</i>).....	11
2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA	13
2.1 Óxido de cobre	13
2.2 Espessura da Camada e Corrosão.....	17
2.3 Método dos Precursores Poliméricos	20
2.4 Produção de filme por dip-coating.....	23
2.5 Utilização do óxido de cobre (II) como material antimicrobiano.....	24
3. OBJETIVOS.....	26
4. Materiais e Métodos	26
4.1 Preparo da resina polimérica	26
4.2 Limpeza da matriz de alumínio.....	27
4.3 Deposição por <i>dip coating</i> e calcinação da resina	27
4.4 Análise de Abrasividade nas Matrizes	29
4.5 Análise anticorrosivas nas matrizes de alumínio virgem + cromo, matriz de pintura comum e com óxido de cobre	30
4.6 Análise da hidrofobicidade das matrizes.....	30
4.7 Análise das propriedades antimicrobiana do óxido de cobre.....	31
4.8 Caracterização de óxido de cobre por difratometria de raios X.	31
4.9 Caracterização da resina e do óxido de cobre por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	32
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
5.1 Análise de abrasividade nas matrizes.....	34
5.2 Análises anticorrosivas nas matrizes de alumínio virgem, alumínio com cromo, matriz pintada e matriz com óxido de cobre	36

5.3 Análises da hidrofobicidade nas matrizes de alumínio com diferentes espessuras de óxido de cobre.....	38
5.4 Análise das propriedades antimicrobiana do óxido de cobre.....	41
5.5 Caracterização do óxido de cobre por difratometria de raios X.	48
5.6 Caracterização do óxido de cobre e cloreto de cobre por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho via ATR e Pastilhas de KBr.....	49
5.7 Difractograma das placas contendo óxido de cobre.....	54
6. CONCLUSÃO	56
7. REFERÊNCIAS	57

1. INTRODUÇÃO

1.1 Pintura por Coil Coating

O *coil coating* é um processo de pintura contínuo, automatizado, para aplicação de revestimentos e acabamentos em bobinas metálicas, antes mesmo da transformação desta em produto final (ACM). Em uma linha *coil coating* sua tecnologia, proporciona inúmeras vantagens frente aos sistemas convencionais de pintura. No que se refere ao acabamento, o material pré-pintado se destaca quanto à aderência e uniformidade das camadas aplicadas, proteção contra intempéries, além de atributos como cor e brilho inigualáveis. No entanto, as vantagens de utilização do metal pré-pintado vão além do produto em si e geram também ganho de produtividade e economia.¹

Linha de pintura por coil coating é um processo complexo que consiste em várias etapas, que serão descritas abaixo.

- Limpeza: Remover sujidades da chapa, tais como: óleos, graxas e impurezas que são prejudiciais a pintura.

- Tratamento Químico: Promover a conversão da superfície metálica para que tenha a capacidade de aderir o revestimento orgânico (tinta), bem como melhora a resistência a corrosão do substrato (metal) o conversor mais comumente utilizado é o cromo (III).

- Pintura: Transferir a tinta à chapa de maneira homogênea e uniforme, dando ao substrato o embelezamento e a resistência que a cliente final precisa.

- Cura: feito pela ação controlada de calor tem duas funções principais, evaporar o solvente da tinta úmida e atingir a temperatura de pico do metal para que haja reação química de polimerização da tinta, garantindo as propriedades de cor, brilho, resistência química a que se aplicam o produto final.

- Inspeção e Testes Físicos: A inspeção é o processo visual que avalia a aparência do material pintado, procura por defeitos. Testes Físicos é a avaliação por meio de testes com equipamentos de acordo com normas internacionais, como: de cor, brilho, dureza, aderência e cura do filme orgânico.

- Retirada de Bobinas Pintadas: remoção das bobinas no peso e no enrolamento de acordo com o exigido pelo cliente, fazendo a identificação correta para seguir para embalagem e posterior expedição do produto acabado. Onde futuramente pode ser utilizado para fabricação de ACM (**Aluminum Composite Material**)

A Figura 1 ilustra o esquema da pintura por coil coating.

Figura 1: Esquema da pintura por coil coating.



Fonte: Elaborada pelo autor.

1.2 Painéis de ACM (*Aluminum Composite Material*)

Os painéis compostos de alumínio - ACM (*Aluminum Composite Material*, em português: Material de Alumínio Composto) foram criados em 1965 na Alemanha, destinados principalmente ao revestimento de fachadas. Entre seus diversos atributos destaca-se sua condição de maleabilidade, característica que dá a esse painel metálico grande facilidade de conformação sendo possível, por exemplo, moldar formas esculturais. Enquanto outros revestimentos costumam refletir o desenho da estrutura, o painel de alumínio pode, por si, constituir a linguagem da edificação.²

O ACM é um "sanduíche" formado por duas lâminas de alumínio com núcleo depolietileno de baixa densidade. Este material é conhecido como o revestimento do futuro, uma vez que possui variadas aplicações em todo mundo. Além de algumas vantagens em relação ao material convencional como: versatilidade, alto grau de resistência em relação ao peso e à corrosão, leveza, durabilidade, facilidade de conformação, condutibilidade térmica.¹

Os painéis de alumínio têm sido, cada vez mais, uma alternativa que alia praticidade e design. Eles introduziram na paisagem das grandes cidades um avançado conceito de modernidade, integrando funcionalidade, beleza e economia. Para revestimentos internos e externos, o ACM oferece as vantagens estéticas e a facilidade de manutenção oferecida pelo alumínio. Além disso o material é totalmente reciclável e incombustível. Por sua versatilidade, o revestimento em alumínio tem sido utilizado nos mais variados tipos de edificação: modernos edifícios comerciais, lojas, concessionárias de automóveis,

universidades, postos de gasolina e mobiliários. Entre as vantagens do revestimento em alumínio, destacadas pelos construtores, estão o impacto visual e a durabilidade.²

Quanto à manutenção utiliza-se água, sabão e limpeza frequente, evitando o uso de produtos alcalinos, ácidos ou abrasivos, ou seja, é utilizado para os painéis compostos de alumínio o mesmo procedimento realizado com os vidros. De acordo com os fabricantes, esse é o "segredo" para que os painéis de alumínio conservem por mais tempo seu aspecto inicial.²

Um aspecto que não é comumente avaliado, quando se trata de pintura coil coating ACM, é a capacidade antifúngica e antibacteriana da superfície dessa matriz, um aspecto muito importante para evitar a ploriferação de fungo ou bactéria.

Durante o desenvolvimento deste projeto foram avaliados o comportamento antimicrobiano da matriz com superfície de óxido de cobre, bem como os aspectos relacionados ao processo corrosivo e abração, com a aplicação do óxido de cobre. Além desses aspectos, foram avaliados o comportamento da superfície, em relação à retenção de partículas não desejáveis, transportadas pelo ar (poeira, fuligem entre outras), sendo que superfícies inclinadas e horizontais acumulam mais partículas.

Foi também investigado o comportamento da chuva, a qual atua como agente de limpeza, quando a inclinação do painel permite a orientação do caminho das águas, de maneira a concentrar e drenar a água para que esta não se acumule e seque sobre os painéis, bem como o acesso fácil aos painéis para avaliação periódica sem a danificação dos mesmos ².

O trabalho desenvolvido aqui tem como proposta a produção de superfícies de alumínio antimicrobianas e autolimpantes, que será realizado por deposição de filme de óxido de cobre (CuO), que foi obtido pelo método dos precursores poliméricos, outra investigação deste trabalho é a utilização do óxido de cobre para melhoria da resistência à corrosão. A deposição foi realizada pelo método *dip-coating*, onde a resina de cobre é depositada na matriz de alumínio por imersão. Para a formação do óxido de cobre, a resina foi degradada durante 2 horas em 300° C sobre a matriz de alumínio.

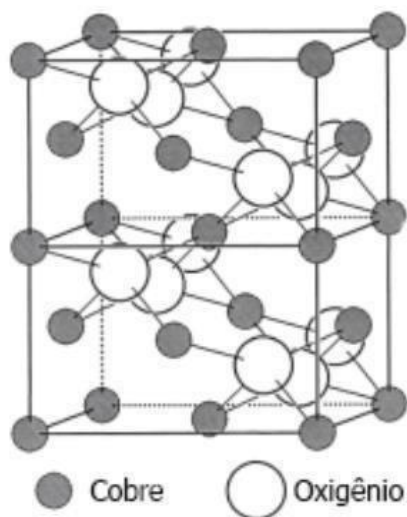
Comprovando a eficiência do óxido de cobre, ele poderá ser facilmente introduzido como uma etapa de tratamento químico em uma linha de pintura por Coil Coating, ajudando assim na melhoria e nas propriedades da pintura.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Óxido de cobre

O cobre é classificado como elemento de transição com estados de oxidação típicos de 1^+ e 2^+ , formando dois óxidos binários, óxido de cobre (I) (Cu_2O) e óxido de cobre (II) (CuO). O óxido de cobre II (CuO) ocorre na natureza como o mineral tenorita.³ Sua estrutura apresenta átomos de cobre (II) rodeados por quatro átomos de oxigênio, com geometria quadrado planar como é ilustrada na Figura 2.

Figura 2: Estrutura do óxido de cobre³.



Fonte: El-Trass. A (2012, p. 2997-3001)

O óxido de cobre é historicamente utilizado como pigmento para a coloração de vidros, cerâmicas, porcelanas e cristais artificiais, em baterias e eletrodos, em tintas anti-incrustação, utilizadas no casco de embarcações, fabricação de rayons (fibras têxteis) e remoção de enxofre presente em óleos³.

Atualmente, o óxido de cobre (II) tem sido largamente estudado por ser relativamente barato de produzir e sua matéria-prima ser abundante na natureza, assim como, por possuir propriedades ópticas, elétricas, físicas e magnéticas. Este óxido é classificado como um semicondutor³.

Na forma de nanopartículas, existe grande interesse na aplicação do CuO em diversas

áreas, como: catalisador, células fotovoltaicas, sensores de gás, células eletroquímicas, mídia de armazenamento magnético etc.; com grandes vantagens na performance, quando comparadas com o material na forma macroscópica ⁴.

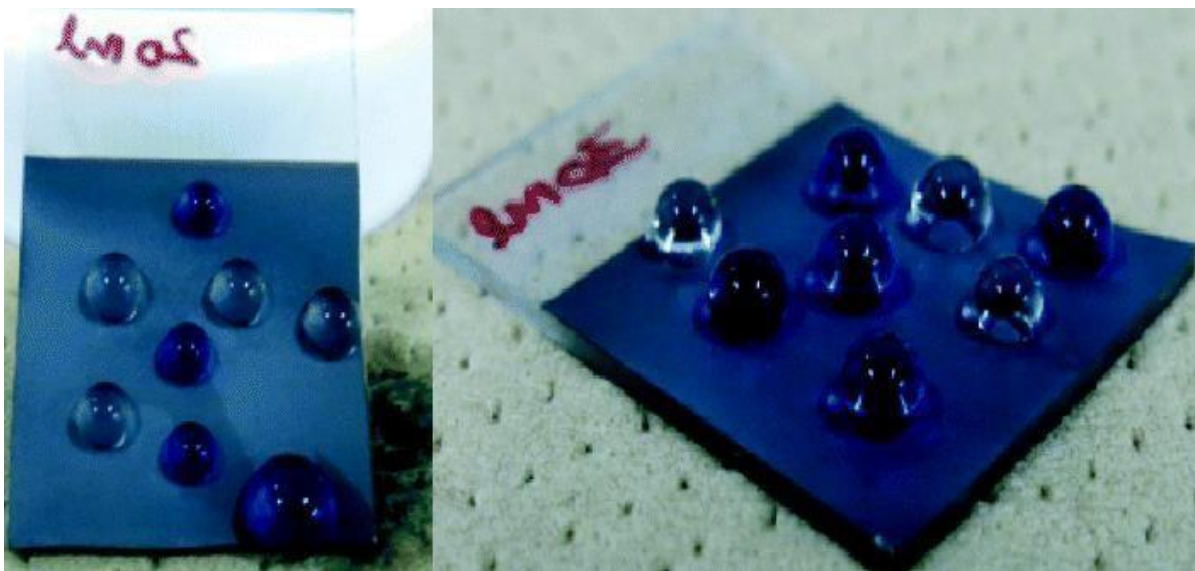
As nanopartículas de óxido de cobre (II) têm como grande vantagem o baixo custo, se comparado com outras nanopartículas de óxidos metálicos, e, propriedades físicas e químicas relativamente estáveis ⁵.

Uma das propriedades do óxido de cobre, estudada por Latthe e colaboradores⁶, foi a hidrofobicidade em substratos de vidro, onde foi investigado a fabricação de revestimentos com CuO robustos e superhidrofóbicos em substratos de vidro.

Os filmes de CuO foram preparados pela técnica de jato nebulizador de pulverização (j-NS) e calcinada por pirólise (degradação térmica da matéria na ausência de oxigênio) para se obter o óxido de cobre.

Foram depositadas várias espessuras de filmes sobre o substrato de vidro, 0,58 - 1,23 - 2,59 - 3,07 micras, sendo que o melhor resultado, no quesito hidrofobicidade, foi de 2,59 micras. Essa amostra apresentou um comportamento super-hidrofóbico, onde as gotas deslizaram rapidamente na superfície, mesmo sob pequenas perturbações, exibindo assim propriedade de auto-limpeza como pode ser observado na Figura 3 abaixo.⁶

Figura 3: Imagem da propriedade super-hidrofóbica. ⁶



Fonte: Sanjay S. (2015, p. 2624)

Várias técnicas podem ser utilizadas na obtenção de dados sobre o quanto um material pode repelir ou absorver fluidos.

A técnica mais comum, para medir o ângulo de contato, versa sobre a análise de uma superfície, no que tange a sua molhabilidade a partir da teoria de Young-Laplace.⁷ Assim, é possível definir um material acerca de sua hidrofobicidade ou hidrofiliicidade, quando o fluido em questão é a água, por exemplo. Esta técnica se baseia na transferência de forma monitorada de uma gota de água, em que por meio deste é possível determinar o volume desejado, deste fluido e a velocidade de escoamento, bem como se a análise será gota-a-gota ou contínua.

A hidrofobicidade ou super-hidrofobicidade, por exemplo, pode ser de elevada importância quando a integridade de um material deve se manter, mesmo em contato com o fluido em questão. O comportamento da gota de um determinado líquido, em relação à superfície, irá depender de forças adesivas, responsáveis pelo espalhamento desta gota sobre a superfície, e de forças coesivas do líquido, que respondem por contrair a gota de modo a mantê-la esférica, minimizando sua superfície.

A equação de Young-Laplace fornece a medição do ângulo de contato de um líquido em uma superfície.⁷

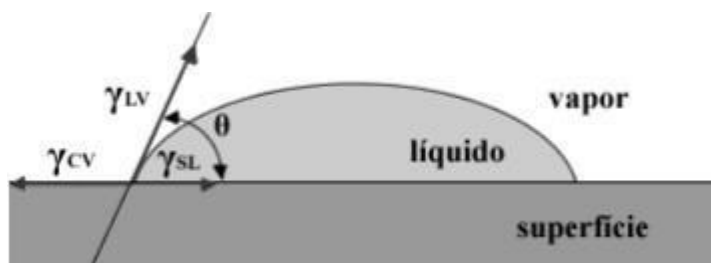
$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad \text{Equação 1}$$

γ_{LV} = energia de interface líquido vapor.

γ_{SL} = energia entre sólido e líquido.

γ_{SV} = energia entre sólido e vapor.

Figura 4. Ângulo de contato de um líquido em uma superfície sólida.⁷



Fonte: Dayane T. M. A (2017, p. 566-575)

Quando o cosseno for positivo com $\theta < 90^\circ$ ($\gamma_{SV} > \gamma_{SL}$), a gota sofrerá espalhamento sobre a superfície, caracterizando-a como uma superfície hidrofílica.

Para cossenos negativos, $\theta > 90^\circ$ ($\gamma_{SV} < \gamma_{SL}$), a gota sofrerá pouco espalhamento na superfície, caracterizando assim uma superfície hidrofóbica.

Observa-se ainda, em outros materiais, que há possibilidade de $\theta > 150^\circ$, onde neste caso, afirma-se que houve uma super-hidrofobicidade.⁷

Figura 5. Comparação entre os possíveis comportamentos de fluido em uma superfície.⁷

Ângulo de Contato	$\theta < 10^\circ$	$\theta < 90^\circ$	$\theta > 90^\circ$	$\theta > 150^\circ$
Forma da gota				
Comportamento	super-hidrofílico	hidrofílico	hidrofóbico	super-hidrofóbico

Fonte: Dayane T. M. A (2017, p. 566-575)

2.2 Espessura da Camada e Corrosão

Outro padrão comumente analisado, após uma pintura, é a espessura da camada de tinta. A espessura da pintura é um parâmetro essencial, que precisa ser medido rotineiramente. A espessura de película apropriada tem um impacto na opacidade da pintura, na aparência, e nas propriedades protetoras do revestimento.

Aplicar demasiados revestimento pode igualmente ser prejudicial, onde com o tempo seco excessivo, pode rachar e lascas a película da pintura. Neste sentido, a medida da espessura de revestimento poderá monitorar o processo da pintura e manterá as propriedades apropriadas do revestimento.⁸

O instrumento comumente utilizado, para a quantificação da espessura da camada de tinta, funciona como um medidor magnético, não destrutivo, que processa a leitura da espessura diretamente na escala do aparelho em micras.

A baixa densidade do alumínio, em comparação a outros metais, é uma grande vantagem para o seu desenvolvimento comercial, justificando o seu uso extensivo na indústria de transportes, onde diminuição de massa é uma prioridade.

Aliada a essa característica, o alumínio apresenta também elevada resistência contra a corrosão, o que pode representar um critério decisivo na sua seleção, quando comparado à maioria dos metais de uso difundido, e permite a sua aplicação, e de suas ligas, em ambientes severos como o marítimo e o industrial⁹.

Para promover a devida proteção contra a corrosão a certas ligas de alumínio, ou mesmo para fins estéticos, são utilizados diversos tratamentos de superfície, como a formação de camadas de conversão ou a aplicação de revestimento orgânico.

No caso dos revestimentos orgânicos, a sua aderência é prejudicada em função da formação natural de um filme fino de óxido de alumínio na superfície do substrato, demandando por pré- tratamentos, que alterem esse filme, propiciando a aderência desejada⁶. Estes pré- tratamentos devem garantir a passivação da superfície a ser pintada e atuar como barreira para a penetração de eletrólitos, além de fornecer características interfaciais vantajosas, como a afinidade química ou mecânica com a camada de tinta. Dentre os pré-tratamentos para a pintura de alumínio, a cromatização hexavalente é o que

fornece proteção mais confiável contra a corrosão sob o filme orgânico e que promove maior aderência do mesmo, porém o seu uso, muito difundido, encontra crescente resistência em função dos riscos que representa aos trabalhadores envolvidos na sua produção e ao meio ambiente, o que estimula a busca por alternativas mais ambientalmente amigáveis igualmente eficientes.⁹

As ligas a base de alumínio, a composição também exerce uma considerável influência sobre a resistência à corrosão, devido a dois fatores decisivos:

- (i) a própria composição da camada de óxidos;
- (ii) a presença de heterogeneidades nos grãos de alumínio, que podem afetar a continuidade superficial da camada dos óxidos.

Quando se considera o primeiro fator, a adição de cromo, tântalo, zircônio ou nióbio aumenta a resistência à corrosão. Isso parece ocorrer porque seus óxidos restringem o acesso dos ânions através do filme, deslocando o potencial de ruptura para valores mais positivos. Um exemplo, para o segundo fator, é a precipitação de fases intermetálicas, decorrente do processo de fundição e dos tratamentos térmicos ou termomecânicos da liga.

As fases intermetálicas endurecedoras, como por exemplo, $\text{Al}_2\text{Cu}_x\text{Mg}_y$, MgZn_2 e $\text{MgZn}_{1,85}\text{Cu}_{0,15}$, são relativamente fáceis de dissolver em meios aquosos salinos, em particular, as que contêm maior concentração de Mg que dos outros elementos. Isto provoca o aparecimento de cavidades, onde os pites (pequenos furos no metal) podem ser nucleados e/ou trincas podem ser iniciadas¹⁰.

Com relação aos elementos de liga, o potencial de corrosão é um parâmetro importante para determinar o caráter anódico ou catódico, associado com a microestrutura das ligas de alumínio¹¹. Segundo a literatura^{12,13,14}, o cromo e o manganês exercem um efeito enobecedor, enquanto o ferro, o níquel, o chumbo e o cobalto exercem efeito contrário. Um efeito pouco acentuado é verificado para os elementos: silício, titânio, zinco, antimônio, cádmio e zircônio.¹⁵

Uma das corrosões mais comum em matrizes de alumínio é a corrosão filiforme é um caso especial de corrosão por fresta que pode ocorrer numa superfície de alumínio sob

revestimento orgânico. Assume a forma de filamentos aleatoriamente distribuídos com formato de espiras, e também pode ser conhecida como corrosão vermicular ou em forma de vermes. A corrosão filiforme ocorre na superfície do alumínio, abaixo da pintura, primers ou revestimentos.

Suas consequências são apenas cosméticas, uma vez que a corrosão do alumínio fica limitada à área superficial, resultando em falhas na pintura ou outro acabamento, provocando a sua separação da superfície metálica.⁸ Esta forma de corrosão ocorre como pequenos filamentos, preenchidos com produtos da corrosão (pó branco) e tipicamente começa ao redor de uma falha na pintura ou revestimento, ou de um dano provocado por pedras ou outros objetos com bordas afiadas.¹⁵

Segundo a AA (*Aluminum Association*) para a ocorrência da corrosão filiforme é necessário:

- Superfície de alumínio revestida ou pintada
 - Danos na superfície do revestimento, que permita a penetração de líquido abaixo do revestimento
 - Presença de líquido corrosivo (tipicamente água do mar).¹⁵

A corrosão filiforme, tipicamente ocorre em ambientes úmidos e quentes e é mais comum em áreas costeiras ou industriais. Como medidas preventivas, a AA recomenda:

- Limpeza integral da superfície antes da aplicação de qualquer revestimento
- Aplicação de proteção contra corrosão.
- Inspeção e eliminação de defeitos de superfície, como por exemplo poros, danos mecânicos, bolhas de ar e cobertura insuficiente.¹⁵

Um dos métodos mais utilizados para produção de resinas que tenham propriedades anticorrosivas é o método dos precursores poliméricos ou também conhecido como síntese de Pechini, o qual consiste em uma técnica simples, muito eficiente e que necessita de poucos reagentes, amplamente utilizada para produção de resinas que necessita ser dopada por diferentes metais.

2.3 Método dos Precursores Poliméricos (Pechini)

Diversas sínteses de resinas vêm sendo reportadas na produção de pós nanométricos após sua calcinação. Dentre elas, se encontra a síntese pelo método Pechini, uma técnica desenvolvida por Maggio P. Pechini na década de 1960¹⁶, e é um método muito eficiente para a obtenção de materiais com uma pureza elevada.

A síntese pelo método Pechini tem sido empregada com sucesso para a obtenção de diversos tipos de materiais, visto que possibilita a obtenção de pós com partículas nanométricas, elevada área superficial, alta homogeneidade química e elevada pureza.¹⁶

Segundo Neftalí L. V. Carreño¹⁷ o método dos Precursores Poliméricos, derivado do método Pechini, consiste na complexação dos cátions metálicos (solução aquosa) com ácidos carboxílicos (ácido cítrico) e a polimerização, através de uma reação de poliesterificação com etilenoglicol, visando uma distribuição melhor dos cátions em nível atômico na estrutura polimérica.¹⁷

A reação de condensação é causada pelo aquecimento a temperaturas moderadas (100 a 200° C), sob atmosfera de ar ou outros gases, com a formação de moléculas de água e de ésteres. Durante o aquecimento a estas temperaturas ocorre a poliesterificação e a maior parte do excesso de água é removida, resultando uma “resina” polimérica sólida, que pode ser dissolvida em água.¹⁷

A síntese utilizando método dos precursores poliméricos pode ser aplicado para vários tipos de óxidos metálicos separadamente, no trabalho realizado por M.C. Alves e colaboradores¹³, onde o método foi utilizado na otimização da síntese de perovskitas do tipo LaNiO_3 , modificando as razões metal/ácido cítrico e etilenoglicol/ácido cítrico.

Ainda, com objetivo de otimizar as condições de síntese, realizou-se a investigação do efeito das razões entre teor de metal (níquel) e o ácido cítrico e entre o teor deste em relação a quantidade de etilenoglicol na formação da fase perovskita.¹⁸

O niquelato de lantânio foi obtido em um meio aquoso, pelo método dos precursores poliméricos, sob agitação constante, a uma temperatura de aproximadamente 60 °C.

Foram adicionadas quantidades de ácido cítrico (AC) e dos sais metálicos, nas proporções de M/AC de (1/1, 1/1,5 e 1/2). Em seguida, foi adicionado o etilenoglicol, nas

proporções de AC/EG em massa percentual de (40/20,50/30 e 60/40). Após a adição de todos os reagentes, a solução foi aquecida a uma temperatura de aproximadamente 90 °C, com o objetivo de promover a esterificação, formando um gel polimérico, de coloração verde e límpido, chamado resina.

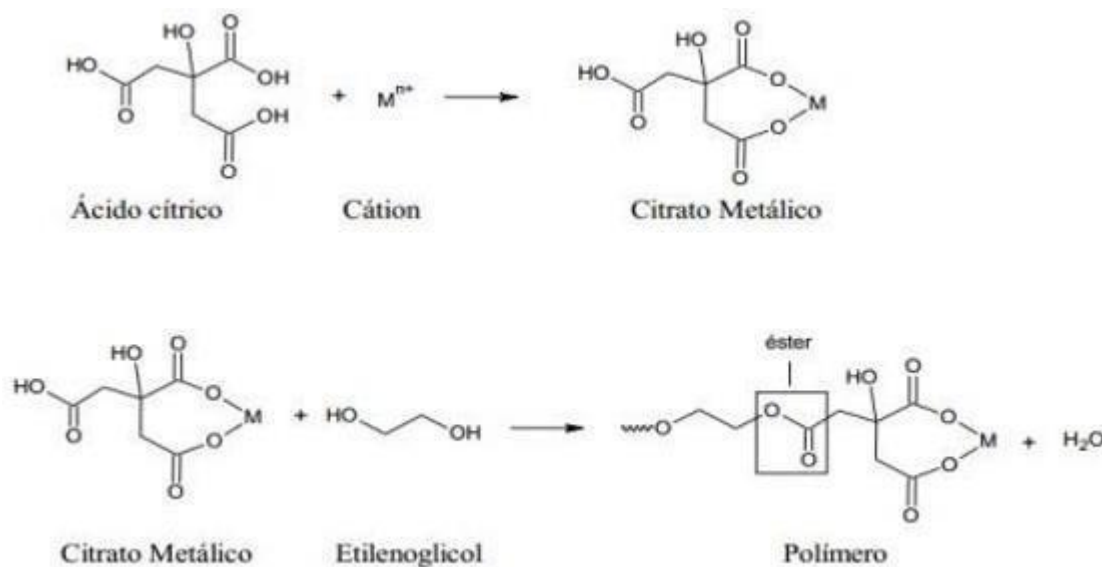
Cada resina foi levada ao forno mufla para uma calcinação primária a 300 °C por 2 h, para a obtenção de uma resina expandida (puff).

Em seguida, o puff foi desaglomerado com auxílio de almofariz, caracterizado por análise termogravimétrica e espectroscopia de infravermelho e em seguida foi submetido a uma segunda calcinação a 700 °C por 1 h. Após a calcinação, as amostras foram caracterizadas por difração de raios X.¹⁸

As razões metal/ácido cítrico (1,0/1,0) e etilenoglicol/ácido cítrico (60/40) apresentaram melhores resultados para a obtenção de perovskitas monofásicas.¹⁸

As etapas das reações envolvendo o método dos precursores poliméricos são ilustradas na Figura 6.

Figura 6: Representação da Polimerização no método dos Precursores Poliméricos.¹⁹



Fonte: Alex M. N (2014, 85f)

Fernandes Barbosa, F.²⁰ utilizou o método dos Precursores Poliméricos para a síntese do óxido de cobre, utilizando como precursor o nitrato de cobre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Este sal foi diluído em água destilada, sob agitação, e em seguida adicionou-se na solução o ácido cítrico, que atuou como agente complexante, formando um complexo metal-citrato, bastante estável devido a forte coordenação. Em seguida, adicionou-se o etilenoglicol, onde, a partir dos seus sítios ativos, propiciou a interação com o complexo metal-citrato, ocorrendo esterificação. Neste ponto, a solução foi mantida a 100 °C para a água evaporar e promover a poliesterificação, formando a resina, que foi posteriormente pré-calcinada. Este método mostrou-se eficiente para a síntese de óxido de cobre, o qual consiste em um método simples e de baixo custo.²⁰

Outro trabalho que relata a síntese, utilizando o método dos Precursores Poliméricos, é o desenvolvido por Cavalcante L. A. e colaboradores²¹, o qual investigou o ZnO, sintetizado por este método, na degradação do corante azul de metileno.²¹

Para a síntese do ZnO utilizou o sal de ZnSO_4 , o qual foi dissolvido em uma solução de citrato e etileno glicol (EG), para a polimerização.²¹

A resina foi preparada na proporção molar de 1:3:12 (ZnSO_4 :AC:EG). Esses compostos foram misturados em um béquer e esse foi submetido à agitação em um banho termostático, a uma temperatura de 70°C, durante 3 horas. Um gel foi obtido nessa etapa e em seguida foi submetido a aquecimento em três temperaturas diferentes, tais como: polimerização a 110 °C, durante 30 minutos; segregação da matéria a 250 °C, durante 2 horas; calcinação a 400 °C, durante 2 horas.

Ao final de cada calcinação, a resina foi desaglomerada em um almofariz e após a última calcinação e desaglomeração, um pó branco foi obtido. Uma segunda amostra de resina foi preparada, seguindo as mesmas etapas anteriores, contudo uma etapa a mais de calcinação foi realizada a uma temperatura de 800°C, durante 2 horas.²¹

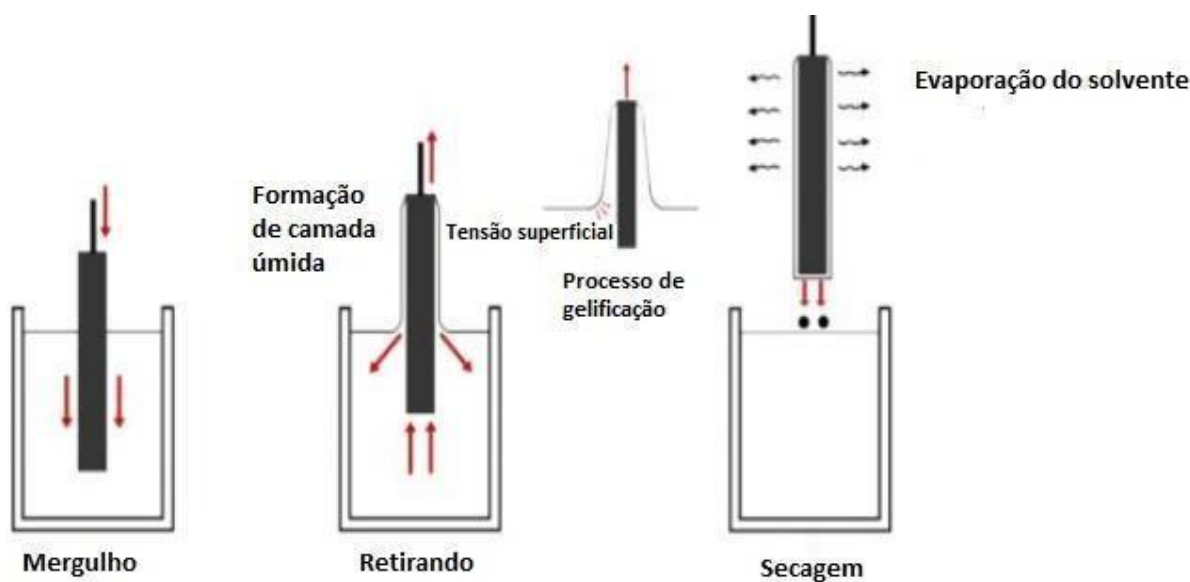
Um dos melhores métodos de aplicação de resina, que proporciona uma fina camada e uma melhor distribuição, é o método de dip-coating. O substrato é mergulhado em um recipiente que contém a resina e em seguida retirado, repetindo o processo até atingir a espessura desejada. A técnica é uma forma popular de obtenção de filmes finos que são geralmente uniformes, e que podem ser depositados sobre superfícies planas ou cilíndricas.

2.4 Produção de filmes por *dip-coating*

O método *dip-coating* consiste em produzir um revestimento por imersão de um substrato em uma solução precursora e em seguida, levá-lo verticalmente da solução a uma velocidade controlada. Assim, um filme, com uma determinada espessura, é arrastado do líquido para cima, junto com o substrato em movimento.²²

Esse método é amplamente utilizado no âmbito industrial, por exemplo, para fabricar produtos a granel, como tecidos revestidos preservativos, revestimentos especializados. O revestimento por imersão também é comumente usado em pesquisas acadêmicas, onde muitos projetos de pesquisa de engenharia química e de nanomateriais usam a técnica de revestimento por imersão para criar revestimentos de película fina.²³

Figura 7: Ilustração da formação de uma camada do filme por meio da técnica de *dip-coating*.²⁴



Fonte: Mohammadzadeh. A (2020, P. 85-130)

Segundo da Silva D. W.²⁵ em seu estudo de deposição de filmes finos de dióxido de titânio por *dip-coating*, a técnica *dip-coating* é a melhor opção, dentre as disponíveis, pois permite o recobrimento de grandes superfícies, mesmo que irregulares e de difícil acesso, pois é baseado na imersão do substrato na solução, além da retirada ser com velocidade controlada.

A natureza físico-química da solução precursora, como viscosidade, concentração molar, carga orgânica, pH, tensão superficial, volatilidade do solvente, entre outras, são importantes fatores a serem considerados, pois afetam a taxa de escoamento e evaporação do solvente e, com isso, a espessura e morfologia dos filmes depositados.

A aderência do filme ao substrato é obtida após a eliminação dos componentes orgânicos, através da calcinação do substrato recoberto com o filme úmido, em temperaturas que podem variar de 450°C a 550°C, para filmes finos de TiO₂ com fase anatase sem resíduos orgânicos ²⁵

2.5 Utilização do óxido de cobre (II) como material antimicrobiano

Historicamente, o cobre e seus compostos têm sido aplicados como agentes de esterilização da água, evitando a proliferação de micro-organismos e os problemas associados a eles. Suas características antimicrobianas são asseguradas pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA), que classifica o cobre e suas ligas como responsáveis por eliminar 99,9% das bactérias em 2 h, quando aplicados em superfícies sólidas ²⁶.

A forma e o tamanho das nanopartículas têm grande influência no seu efeito como material antimicrobiano. Além disso, a presença de cargas positivas na superfície das mesmas facilita a ligação com a superfície das bactérias, que é negativa, e pode resultar em melhor efeito bactericida. ²⁷

De modo geral, a distribuição e a absorção das mesmas em sistemas biológicos dependem do seu tamanho e as interações preferenciais com as moléculas orgânicas, que são determinadas pela sua forma. ²⁶.

Os dois mecanismos propostos com mais frequência, para explicar a atividade antimicrobiana das nanopartículas metálicas são:

- (i) a dissolução de metais da superfície das nanopartículas, formando íons livres do metal.
- (ii) reações de oxidação provocadas pela geração de espécies reativas de oxigênio (ROS) na superfície das nanopartículas. ²⁷

Entre os óxidos de cobre mais comuns, alguns estudos consideram o CuO mais efetivo

do que o óxido de cobre (I) (Cu_2O), indicando como vantagens a sua melhor estabilidade em temperatura ambiente e seu melhor rendimento nos processos de adsorção e dessorção em bactérias, pois seu sistema cristalino monoclinico é apontado como superior ao sistema cúbico do Cu_2O ²⁶. Entretanto, o mecanismo de atuação do óxido de cobre (II) como bactericida ainda não é completamente conhecido. ^{27, 28}.

Arab, F.E et.al.²⁹ realizou um estudo, no qual a atividade antibacteriana de nanopartículas inorgânicas de óxido de zinco e óxido de cobre foi testada contra bactérias presentes em alimentos, como *Staphylococcus aureus* e *Salmonella*. ²⁹

Os testes realizados para avaliar o potencial antibacteriano das nanopartículas foram satisfatórios, uma vez que a amostra sintética pode ser confirmada como tendo um efeito inibitório sobre uma das bactérias. Observou-se que, em geral, todas as nanopartículas inibiram *Staphylococcus aureus*, mas nenhuma inibiu *Salmonella*. Os resultados da bactéria Gram positiva foram, possivelmente devido às diferenças na composição das paredes celulares de cada grupo. ²⁹

Outro trabalho, que avalia as propriedades antimicrobianas do óxido de cobre, foi realizado por Scheidt, G.³⁰

Nesse trabalho houve a proposta de modificar a superfície de vidros comerciais por meio da deposição de filmes finos de cobre / óxido de cobre, para fins antibacterianos. Ou seja, que apresentasse redução nos índices de contaminação bacteriana, por características bactericidas ou até mesmo pela inibição da adesão de biofilmes.³⁰

As esferas de vidro contendo filmes finos de cobre não apresentaram efeito biocida em relação às bactérias *Acinetobacter* sp, quando em solução. Em contrapartida, ocorreu a diminuição da adesão do biofilme e da organização de arranjos celulares da bactéria *Acinetobacter* sp. em superfície de lâminas de vidro.³⁰

Os estudos que demonstram a eficiência do óxido de cobre com agente bactericida e antifúngica são vastos. No trabalho desenvolvido por Muñoz-Escobar. A ³¹ realizou-se o estudo da propriedade antifúngica de fibras de policaprolactona dopada com nanopartículas de óxido de cobre em espécies de *Candida*, (*Candida albican*, *Candida glabrata* e *Candida tropicali*).

A fibras de policaprolactona-cobre (PCL) foram preparadas em duas etapas principais

no método in situ: A síntese de partículas de CuO, e em seguida a incorporação de policaprolactona para processo de eletrofiação. A primeira etapa é a redução dos íons Cu^{2+} por ácido gálico em N, N-dimetilformamida e solução de tetra-hidrofurano, com a simples adição de poli-caprolactona na solução, para em seguida, realizar a segunda etapa de eletrofiação.³¹

O crescimento de *Candida* não foi afetado por fibras de policaprolactona apenas. No entanto, a presença de nanopartículas de óxido de cobre determinou a atividade antifúngica nas diferentes espécies de *Candida*, mesmo na concentração mais baixa. Sua morfologia celular foi afetada por serem expostos a compósitos PCL-CuONPs.³¹

3. OBJETIVOS

O objetivo central deste trabalho consiste na deposição de um filme de óxido de cobre (II), CuO, sobre uma lâmina de alumínio, pelo método de deposição dip-coating, com o intuito de gerar uma superfície bactericida, e autolimpantes, minimizar a necessidade de limpeza periódica das chapas de ACM (Aluminum Composite Material), em fachadas de construções civis.

Avaliar também a eficiência do filme de CuO em diminuir a corrosão do alumínio em maresia.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Preparo da resina polimérica

Inicialmente, preparou-se a resina adicionando 20,6 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e 32 g de ácido cítrico em 60 mL de água sob agitação magnética a 90 °C. Em seguida, o aquecimento foi desligado e foram adicionados 96 mL de etilenoglicol à mistura. A fim de neutralizar a resina, foram adicionados 50 mL de solução de NH_4OH 28-30% à mistura.

Após o resfriamento da resina, observou-se que ela estava com uma consistência ideal, líquida, para a aplicação no substrato de alumínio.

A Tabela 1 descreve os reagentes utilizados, marca e grau de pureza.

Tabela 1: Reagentes utilizados, marca e grau de pureza

Reagentes	Fórmula química	Marca	Pureza
Nitrato de cobre trihidratado	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	98%
Ácido cítrico anidro	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Synth	99,5%
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Sigma-Aldrich	>99%
Hidróxido de amônio	NH_4OH	Sigma-Aldrich	28-30%

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2 Limpeza da matriz de alumínio.

Para a aplicação da resina na matriz de alumínio foi necessário realizar a limpeza dessa matriz.

As placas de alumínio foram lavadas com desengraxante BONDERITE C-AK 1200 e água, sendo que a lavagem das placas foram separadas em 5 etapas. Na 1ª etapa as placas de alumínio foram mergulhadas por 10 segundos no desengraxante a 2% a 55 °C, na 2ª etapa as placas foram novamente mergulhadas por 10 segundos no desengraxante a 2% a 55 °C e na 3ª etapa as placas foram mergulhadas em água deionizada por 10 segundos, também a 55 °C. Por fim, na 4ª e 5ª etapa as placas foram mergulhadas em água deionizada por 10 segundos e secas à temperatura ambiente.

4.3 Deposição por *dip coating* e calcinação da resina

Após a secagem das placas, iniciou-se o processo de aplicação da resina. Cada placa foi manuseada com muito cuidado, utilizando pinças, para que não houvesse a contaminação. Foi então realizada a aplicação da resina em cada placa pela técnica de *dip coating*, utilizando os parâmetros descritos a seguir:

Tabela 2 : Tabela dos parâmetros de deposição.

Características da deposição	Camada de resina	
	1 ^a	2 ^a , 3 ^a , 4 ^a e 5 ^a
Velocidade de imersão e emersão	90 mm/min	90 mm/min
Tempo de permanência	2 min	1 segunda
Temperatura de secagem	90 °C	90 °C
Tempo de secagem	15 min	15 min

Fonte: Elaborada pelo autor.

Placas com diferentes quantidades de camadas de resina (de 1 a 5) foram calcinadas a 300 °C por 2h (2 °C/min).

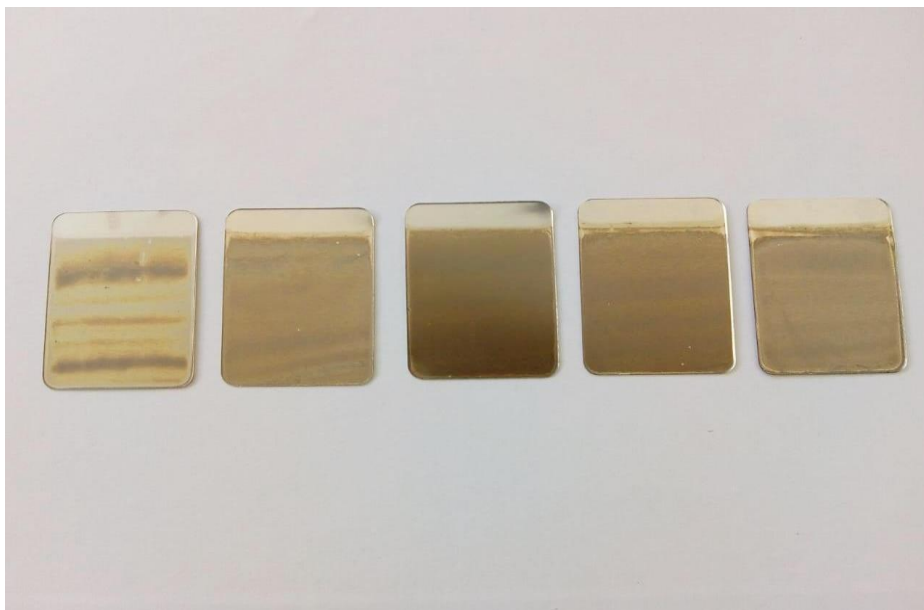
A calcinação da resina também foi realizada em um cadinho para obtenção dos pós de óxido de cobre, para realizar a sua caracterização por difratometria de raios X e espectroscopia de absorção no infravermelho.

Figura 8: Placas de alumínio com 1, 2, 3, 4 e 5 camadas de resina, respectivamente, antes da calcinação.



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 9: Placas de alumínio com 1, 2, 3, 4 e 5 camadas de resina, respectivamente, após a calcinação em mufla a 300 °C por 2 h, com rampa de aquecimento de 2 °C/min.

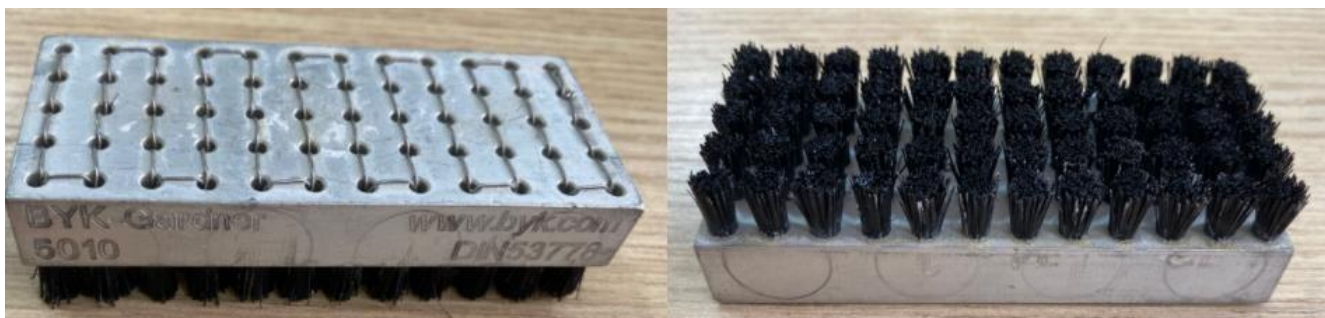


Fonte: Elaborada pelo autor.

4.4 Análise de Abrasividade nas Matrizes

Para observar a tolerância abrasiva do óxido de cobre na superfície de alumínio, foi realizado o teste de abrasividade. Nas 5 placas com 1,2,3,4 e 5 camadas de óxido de cobre passou-se 25 vezes uma escova com cerdas rígidas, como mostrado na figura 10.

Figura 10: Escova de cerdas rígidas .



Fonte: Elaborada pelo autor

4.5 Análise anticorrosivas nas matrizes de alumínio virgem + cromo, matriz depintura comum e com óxido de cobre.

Para a análise do comportamento anticorrosivo nas matrizes de alumínio, ambas foram colocadas em uma câmara de *salt spray*, Q-FOG, *cyclic corrosion test*, com uma solução de 0,0264 mol/L de sulfato de amônio e 0,00855 mol/L cloreto de sódio, por 400 horas. Ajustou-se o pH igual a 3 com a adição de ácido clorídrico. Após este tempo, as matrizes foram retiradas, lavadas e avaliadas quanto ao grau de corrosão. A câmara de corrosão com seu painel de configuração está ilustrada na Figura 11.

Figura 11: Câmara de corrosão com seu respectivo painel de configuração.



Fonte: Elaborada pelo autor

4.6 Análise da hidrofobicidade das matrizes

As amostras foram submetidas as análises de hidrofobicidade visual, todas foram colocadas em um ângulo de 45 graus, e com uma pisseta jogou-se água na matriz de alumínio com resina, para avaliar a hidrofobicidade na resina. Em seguida, a matriz de alumínio foi posicionada a 180 graus e novamente jogou-se água sobre ela, para avaliar o comportamento da água em sua superfície.

A avaliação de hidrofobicidade foi baseada na equação 1 Young-Laplace. A partir do entendimento da Figura 5 do foi possível dizer se o comportamento da água na superfície de alumínio com óxido de cobre é super-hidrofílica $\theta < 10^\circ$, hidrofílica $\theta < 90^\circ$, hidrofóbica $\theta > 90^\circ$ e super-hidrofóbica $\theta > 150^\circ$.

4.7 Análise das propriedades antimicrobiana do óxido de cobre.

Seis amostras foram submetidas a análise de atividade microbiana, sendo 1 placa de controle não possuindo o óxido de cobre e as outras 5 placas com o óxido de cobre.

Os microrganismos selecionados, *Candida albicans* (ATCC 90028) e *Candida parapsilosis* (ATCC 22019) foram ativados do congelamento à -80°C, a partir da inoculação em caldo Sabouraud OXOID® over night. Após, o caldo foi semeado em Ágar Sabouraud OXOID® e incubado por mais 24 horas em estufa à 37°C.

Placas de Petri com as chapas metálicas foram auto clavadas para prévia esterilização, Cromo Ágar *Candida* DIFCO® mais 500 uL de inóculo fúngico, em turbidez correspondente a escala 1 de Mac Farland. Foram inoculados 50 uL do conteúdo sobre a superfície das placas metálicas (pour plate), em duas áreas demarcadas (2X1cm cada), e após a solidificação foram incubadas à 37°C em câmaras úmidas estéreis, por durante 3 dias.

A viabilidade microbiana foi avaliada por introdução de um fragmento da cultura em solução fisiológica estéril e, após agitação por 1 minuto, 30 uL foram inoculados em Placa de Petri contendo meio de cultura Ágar Sabouraud. Nova incubação foi estabelecida e após 24 horas, a contagem microbiana foi estabelecida por análise visual e deliberada por unidade formadora de colônia, comparando-se o controle (chapa metálica sem resina) com o grupo tratado.

4.8 Caracterização de óxido de cobre por difratometria de raios X.

Uma das técnicas que mais contribuiu para o conhecimento sobre as estruturas cristalinas foi a difração de Raios X. Os raios X são ondas eletromagnéticas que possuem comprimentos de onda na ordem de 10^{-10} a 10^{-8} m, comprimentos estes próximos aos das distâncias entre os planos cristalográficos. A análise da cristalinidade dos filmes de óxido de cobre foi realizada por difratometria de raios X.

Esta técnica consiste na incidência de um feixe de raios X sobre a amostra, segundo um ângulo θ , sendo que o feixe difratado pelos átomos da estrutura, localizados nos planos cristalográficos hkl, devem satisfazer a Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Equação 2

Onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância interplanar (multiplicada por 2, pois as ondas refletidas em planos sucessivos do cristal devem passar duas vezes através do espaço entre os planos) e θ é o ângulo de incidência do feixe. Foi utilizado um difratômetro de raios X (Rigaku miniflex 300) com radiação Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e monocromador de grafite, operando a 40 kV e 30 mA. Aproximadamente 100 mg de amostra foram colocadas em suporte apropriado e realizada a varredura 2θ no intervalo de 4° a 80° .

4.9 Caracterização da resina e do óxido de cobre por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

A análise das ligações químicas, do óxido de cobre formado, foi analisada por espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

Esta técnica consiste na incidência de um feixe de radiação eletromagnética na região do infravermelho na amostra a ser analisada. A partir da interação da radiação incidida, em intensidade e comprimento de onda com a amostra analisada, é obtido os modos vibracionais característicos de grupamentos químicos, fornecendo um espectro de absorção ou transmissão, característico do material.

A técnica de FTIR pode fornecer informações sobre estrutura molecular de compostos orgânicos e inorgânicos.

Na análise de FTIR, a absorção da radiação infravermelha ocorre quando um fóton se transfere para uma molécula e a excita para um estado de maior energia. Os estados excitados resultam nas vibrações de ligações moleculares (isto é, alongamento, flexão, torção, balanço, sacudida e deformação fora do plano), ocorrendo em números de onda (ou frequências) variáveis na região de IV do espectro de luz.

O número de onda de cada pico de absorbância IR é determinado pelas propriedades físico-químicas intrínsecas da molécula correspondente e é, portanto, diagnóstico, como uma impressão digital desse grupo funcional específico (por exemplo, C–H, O–H, C=O etc.).³²

O espectro de infravermelho foi coletado na faixa de 4000 a 600 cm^{-1} , utilizando o equipamento Perkin Elmer (*FT-IR Spectrum Two – UART Two*) com ATR acoplado, aproximadamente 100 mg do sólido foi disposto sobre o ATR.

A Reflectância Total Atenuada (ATR) é um método de amostragem que introduz luz em uma amostra para adquirir informações estruturais e de composição. A ATR é uma das tecnologias de amostragem mais utilizadas para a Espectroscopia FTIR. A razão para a utilização da ATR é que esta permite a análise de amostras sólidas e líquidas de forma limpa, o que simplifica a medição de praticamente todas as substâncias.³³

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho, pelo método das pastilhas de KBr, é utilizado para amostras em pó. Medidas precisas podem ser realizadas até mesmo com pequenas quantidades de material. Apesar disso, devido ao fato de o brometo de potássio ser higroscópico, não é recomendado que este método seja empregado em amostras que contenha a mesma banda de absorção que a água.

Amostras que são muito higroscópicas, apresentam grande quantidade de carbono ou pigmentos, exibem estruturas cristalinas instáveis ou são relativamente opacas a radiação infravermelho, também não recomendadas.

Para compostos contendo cloretos, é comum que se utilize KCl para a produção de pastilhas, de modo a evitar reações de substituição de halogênios.³⁴

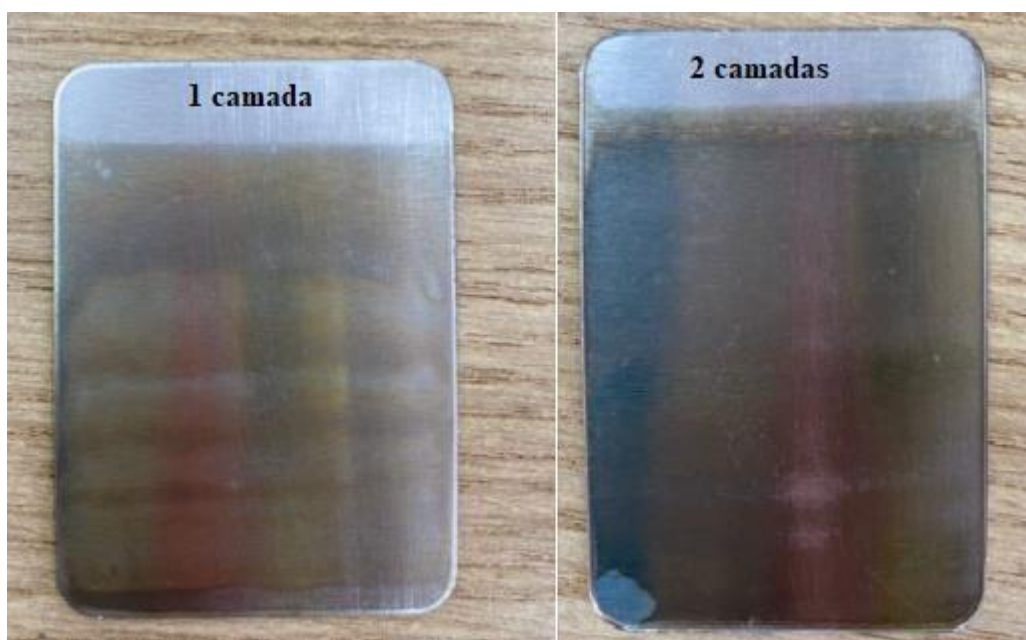
O espectro de infravermelho coletado com as pastilhas de KBr foi realizado na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} .³⁴

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise de abrasividade nas matrizes

Para investigar as propriedades abrasivas do óxido de cobre na superfície de alumínio, testes de abrasividades foram realizadas e os resultados após os 20 ciclos, utilizando a escova de cerdas rígidas, pode ser observado nas figuras 12 a 14.

Figura 12: Placas com 1 e 2 camadas, após o teste de abrasividade.



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 13 : Placas com 3 e 4 camadas, após o teste de abrasividade.



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 14 : Placa com 5 camadas, após o teste de abrasividade.



Fonte: Elaborada pelo autor

Pode-se observar que todas as placas tiveram resultados satisfatórios. As placas com 1 e 3 camadas foram a que menos sofreram desgaste do óxido de cobre, devido a abrasão sofrida, caracterizando assim, a resina após a oxidação, com um boa aderência na superfície de alumínio.

A placa com 2 camadas de óxido de cobre sofreu um maior desgaste comparado com as placas 1 e 3, devido a algumas deformações existentes na placa de alumínio, deixando assim uma parte da placa em alto relevo e assim sofrendo maior desgaste quando se realizou o teste de abrasividade.

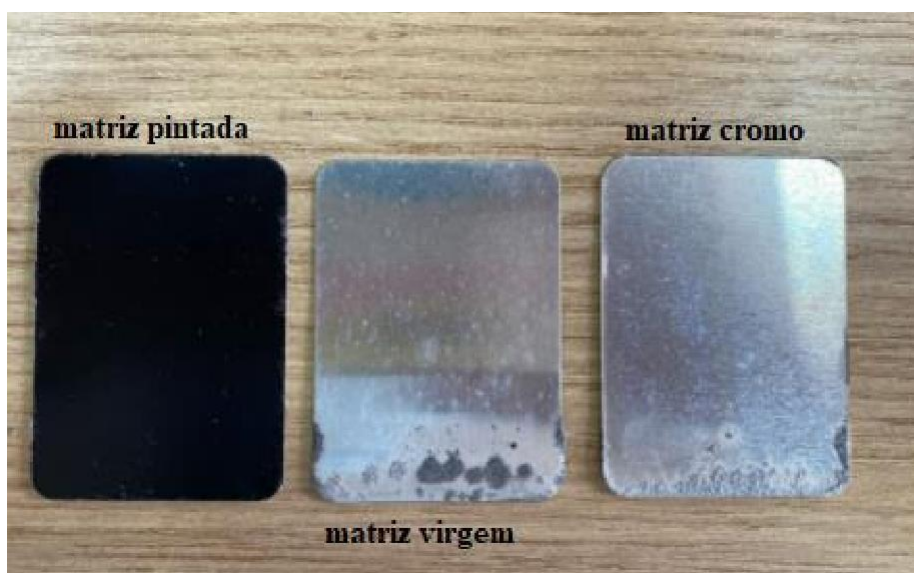
Já as placas com 4 e 5 camadas sofreram maior desgaste por abrasão devido as maiores espessuras nas camadas.

5.2 Análises anticorrosivas nas matrizes de alumínio virgem, alumínio com cromo, matriz pintada e matriz com óxido de cobre.

Foram realizadas análises anticorrosivas nas matrizes de alumínio virgem, alumínio + cromo, alumínio pintada com PVDF e nas cinco amostras de alumínio com 1, 2, 3, 4,5 camadas de óxido de cobre.

Após as 500 horas que as matrizes ficaram armazenadas na câmara de corrosão, elas foram retiradas, lavadas e secadas para avaliação do grau corrosivo, como mostrado nas Figuras 15 e 16.

Figura 15: Matrizes de alumínio após as 500 horas na câmara de corrosão.



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 16: Matrizes de alumínio com 1,2,3,4 e 5 camadas de óxido de cobre, após as 500 horas na câmara de corrosão.



Fonte: Elaborada pelo autor

Observando a Figura 8 (item 4.3), que são as matrizes com óxido de cobre, antes do processo de corrosão, e as Figuras 15 e 16, que são as matrizes depois do processo, é possível afirmar que a matriz de alumínio virgem e alumínio + cromo sofreu pequenas corrosão nas bordas da amostra após as 500 horas. No entanto, na matriz de alumínio pintado, o processo de corrosão foi quase nulo. Este efeito se deve à pintura que foi realizada

na matriz de alumínio pintado, que conseguiu evitar a grande corrosão no ambiente do ensaio que foi exposto.

Na Figura 16, onde mostra as matrizes de alumínio com óxido de cobre depositados, pode-se observar um grande processo de corrosão. Todas as matrizes apresentaram processo de corrosão, podendo concluir assim, que o óxido de cobre nesse caso e nas condições que foi exposto não apresentou propriedades anticorrosivas.

Uma justificativa para o alto processo corrosivo que ocorreu nas 5 amostras seria um possível processo de lixiviação do óxido de cobre, quando em contato com a nevoa salina de sulfato de amônio e cloreto de sódio, assim retirando a camada de óxido de cobre e deixando as amostras expostas ao processo de corrosão.

Essa divergência no grau de corrosão da matriz virgem + cromo, com as matrizes com as camadas de óxido de cobre, pode ser atribuído ao banho químico a base de cromo, que segundo a literatura, o tratamento de conversão à base de cromo apresenta excelentes propriedades anticorrosivas. Porém, devido à toxicidade e caráter carcinogênico do Cr VI, seu uso tem sido limitado desde os anos 80.³⁵

5.3 Análises da hidrofobicidade nas matrizes de alumínio com diferentes espessuras de óxido de cobre.

Foram realizadas análises da hidrofobicidade nas cinco placas de alumínio com 1, 2, 3, 4 e 5 camadas de óxido de cobre. As Figuras 17 a 21 ilustram o teste de hidrofobicidade das chapas de alumínio com as camadas de óxido de cobre.

Figura 17 : Matriz com 1 camada de óxido de cobre, inclinada a 45° e 0° graus, após ser adicionada água em sua superfície.



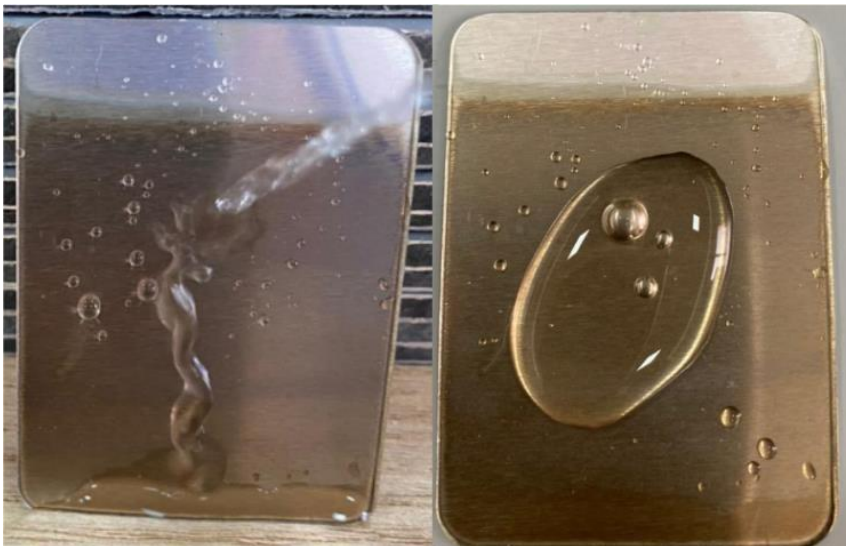
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 18 : Matriz com 2 camadas de óxido de cobre, inclinada a 45° e 0° graus, após ser adicionada água em sua superfície.



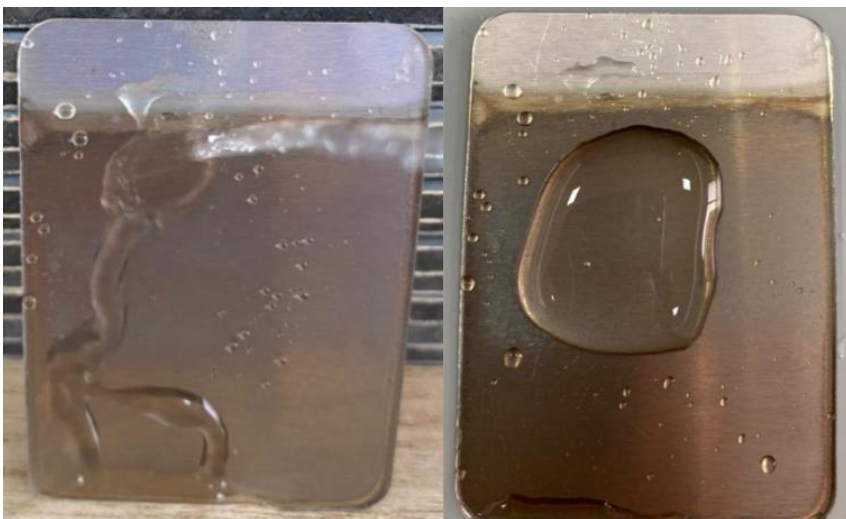
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 19 : Matriz com 3 camadas de óxido de cobre, inclinada a 45° e 0° graus, após ser adicionada água em sua superfície.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 20 : Matriz com 4 camadas de óxido de cobre, inclinada a 45° e 0° graus, após ser adicionada água em sua superfície.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 21 : Matriz com 4 camadas de óxido de cobre, inclinada a 45° e 0° graus, após ser adicionada água em sua superfície.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Analisando as Figuras 17 a 21, pode ser notado que as 5 placas de alumínio com 1, 2, 3, 4 e 5 camadas de óxido de cobre apresentam propriedades hidrofílicas, segundo a equação de Young-Laplace (Equação 1), onde as gotículas estão aglutinadas em um ponto comum. Porém, não é observado a formação de um gotícula redonda ou parcialmente redonda, como podemos observar na figura 5 do item 2.1, característica da propriedade hidrofílica de uma superfície. No entanto, mesmo a superfície não possuindo uma característica hidrofóbica, pode ainda sim possuir propriedade autolimpante, de menor grau, comparada com superfícies hidrofóbicas ou superhidrofóbicas, mas ainda sim com uma pequena propriedade autolimpante

5.4 Análise das propriedades antimicrobiana do óxido de cobre.

Para investigar as propriedades antimicrobianas do óxido de cobre foram realizados testes nas 5 amostras com suas respectivas camadas

Todas placas de agar sabouraud com suas respectivas sementeiras foram incubadas durante 72 horas a 37° graus em câmara úmida.

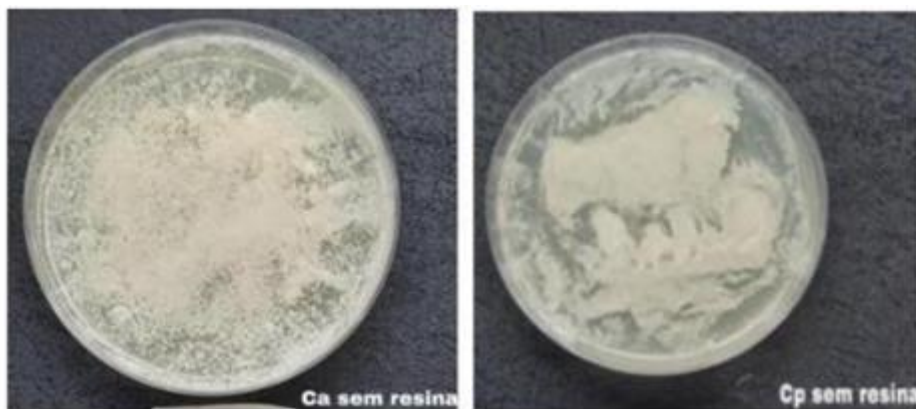
Após as 72 horas, as placas de agar foram retiradas da câmara úmida, e observou-se qual das placas obteve menor ploriferação dos fungos *candida albicans* (ca) e *candida parapsilosis* (cp), como mostrado nas figuras 22 a 27.

Figura 22: Placa de alumínio sem óxido de cobre com os fungos *candida albicans* (ca) e *candida parapsilosis* (cp)



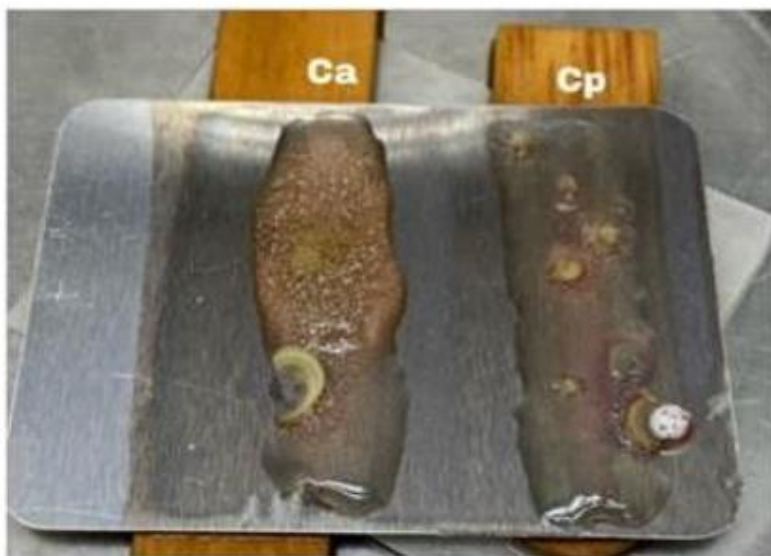
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 23: Placas de agar encubadas por 72 h, com as respectivas ploriferações dos fungos *candida albicans* (ca) e *candida parapsilosis* (cp) em nenhuma camada de óxido de cobre.



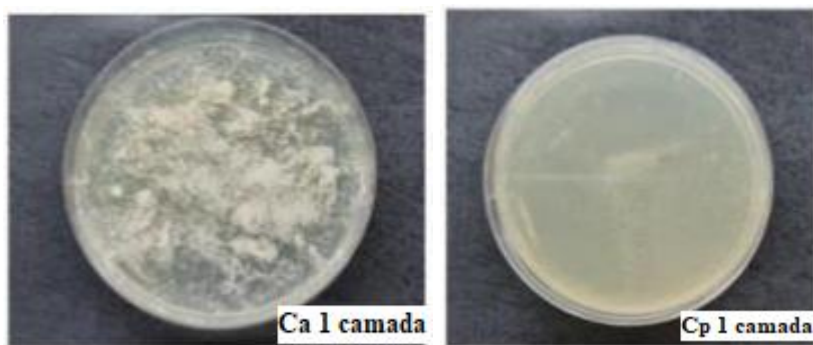
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 24: Placa de alumínio com 1 camada de óxido de cobre com os fugos *candida albicans* (ca) e *candida parapsilosis* (cp)



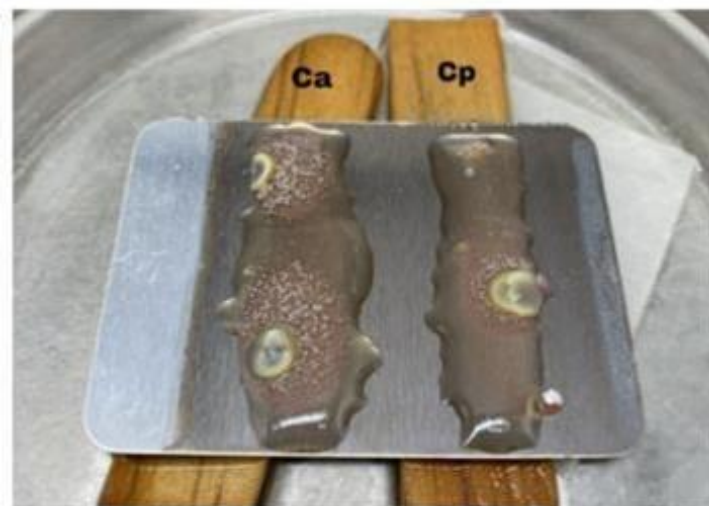
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 25: Placas de agar encubadas por 72 h, com as respectivas ploriferações dos fungos *candida albicans* (ca) e *candida parapsilosis* (cp) em 1 camada de óxido de cobre.



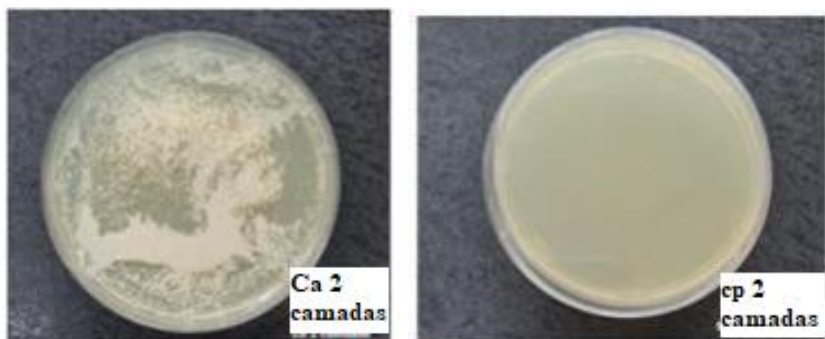
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 26: Placa de alumínio com 2 camada de óxido de cobre com os fugos *candida albicans* (ca) e *candida parapsilosis* (cp).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 27: Placas de agar encubadas por 72 h, com as repctivas ploriferações dos fungos *candida albicans* (ca) e *candida parapsilosis* (cp) em 2 camada de óxido de cobre.



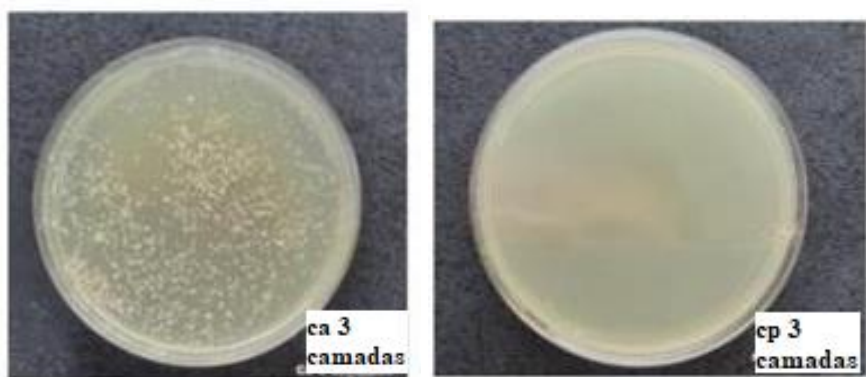
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 28: Placa de alumínio com 3 camada de óxido de cobre com os fugos *candida albicans* (ca) e *candida parapsilosis* (cp).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 29: Placas de agar encubadas por 72 h, com as repctivas ploriferações dos fungos *candida albicans* (ca) e *candida parapsilosis* (cp) em 3 camada de óxido de cobre.



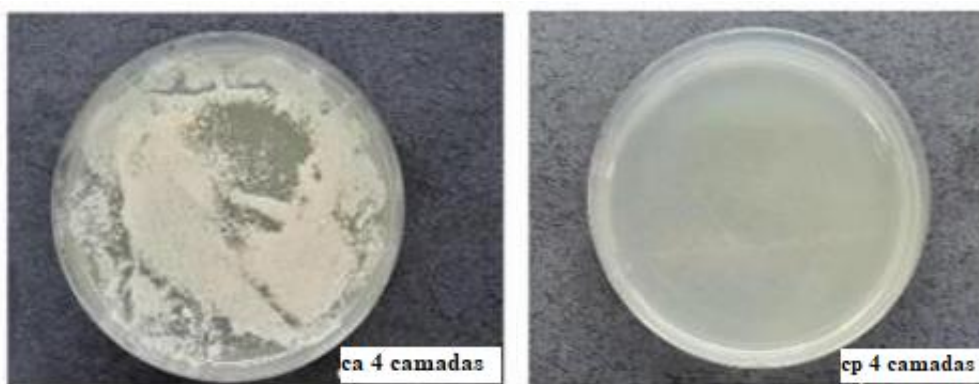
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 30: Placa de alumínio com 4 camada de óxido de cobre com os fugos *candida albicans* (ca) e *candida parapsilosis* (cp).



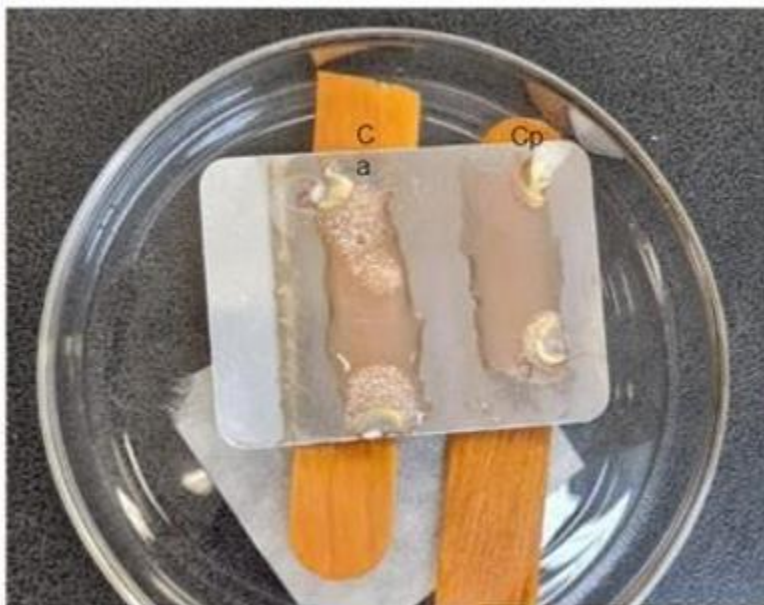
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 31: Placas de agar encubadas por 72 h, com as respectivas ploriferações dos fungos *candida albicans* (ca) e *candida parapsilosis* (cp) em 4 camada de óxido de cobre.



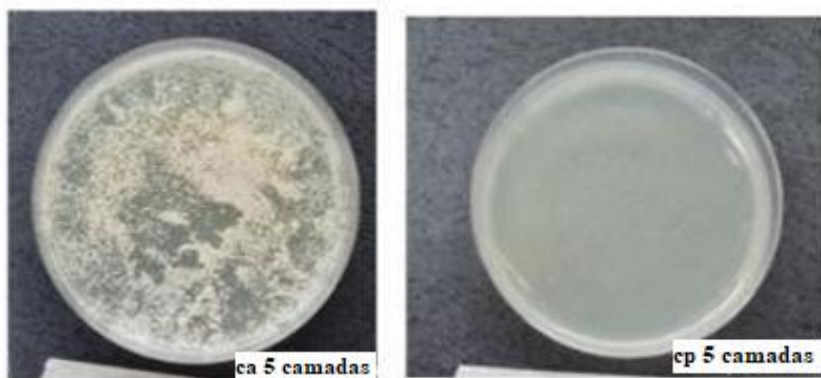
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 32: Placa de alumínio com 5 camada de óxido de cobre com os fugos *candida albicans* (ca) e *candida parapsilosis* (cp).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 33: Placas de agar encubadas por 72 h, com as repctivas ploriferações dos fungos *candida albicans* (ca) e *candida parapsilosis* (cp) em 5 camada de óxido de cobre.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O melhor resultado da superfície antimicrobiana, para o fungo *candida albicans*, é da placa de alumínio com 3 camadas de óxido de cobre, como pode-se observar na figura 29, onde mostrou menor grau de proliferação.

Já para o fungo *candida parapsilosis* não houve proliferação de nenhuma das 5 amostras, diferente da amostra de controle que não possui resina, Figura 23, onde pode-se observar uma grande proliferação do fungo *candida parapsilosis*.

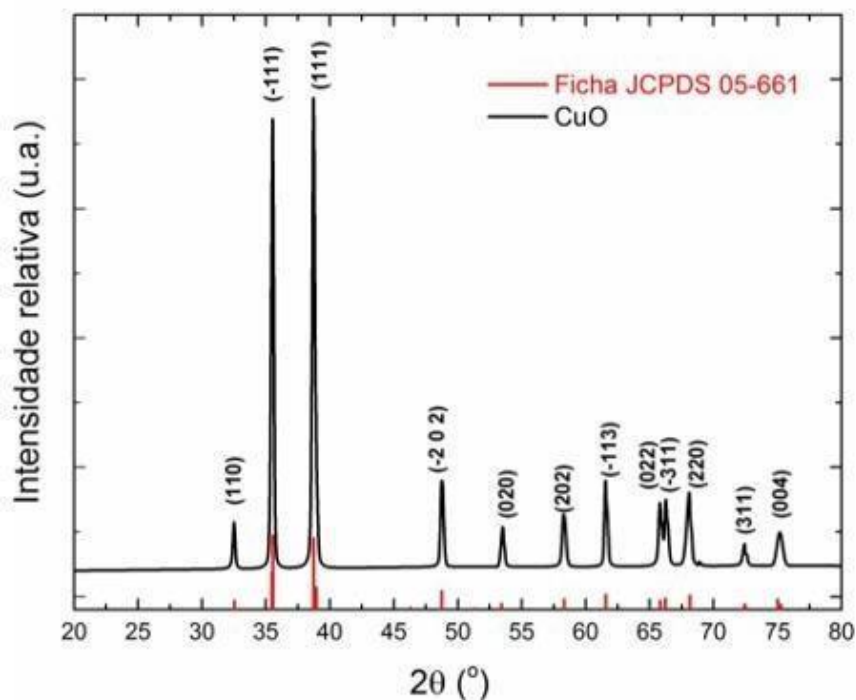
Portanto, pode-se concluir que para o fungo *candida albicans*, o melhor resultado é a amostra com 3 camadas por possuir a quantidade de óxido de cobre necessária para impedir a proliferação do fungo *candida albicans* e para o fungo *candida parapsilosis*, todas as amostras com suas respectivas camadas obtiveram eficiência em inibir a proliferação do fungo.

5.5. Caracterização do óxido de cobre por difratometria de raios X.

A figura 34 mostra o difratograma de raios X obtido para o pó de óxido de cobre, preparado pelo método dos precursores poliméricos, a partir do cloreto de cobre (CuCl_2).

O padrão de difração de raios X do pó de CuO mostra alta cristalinidade, onde os picos característicos, apresentados no difratograma, estão em $2\theta = 32,53^\circ$; $35,46^\circ$; $38,74^\circ$; $48,78^\circ$; $53,43^\circ$; $58,33^\circ$; $61,59^\circ$; $65,83^\circ$; $66,25^\circ$; $68,16^\circ$; $72,44^\circ$ e $75,26^\circ$, que correspondem aos planos (110), (-1,1,1), (111), (020), (202), (-113), (022), (-311), (220), (311) 3 (004) do CuO , respectivamente, conforme os dados da ficha JCPDS 05-661.

Figura 34: - Difratoograma de raios X do pó de CuO sintetizado pelo método dos precursores poliméricos e a indexação da ficha JCPDS 05-661, referente ao CuO de estrutura monoclinica.



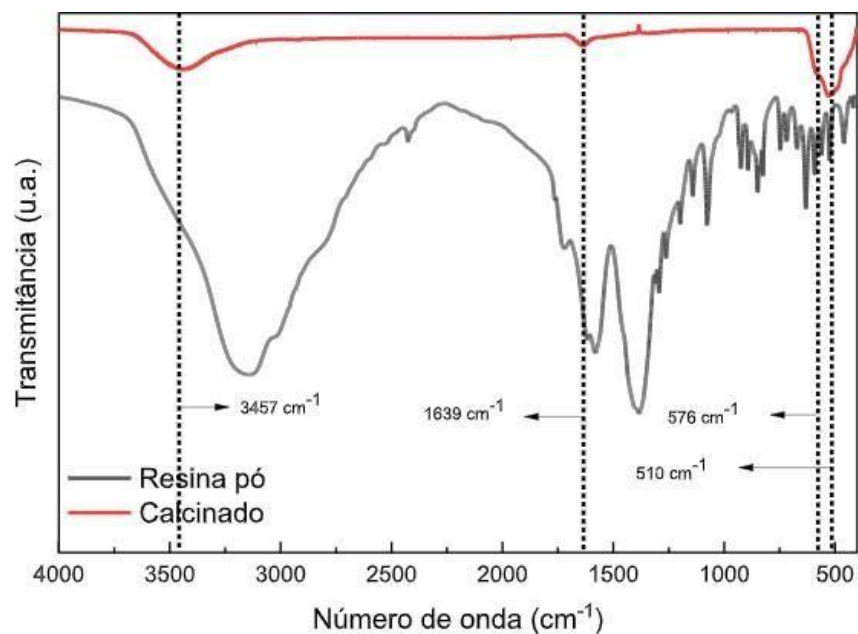
Fonte: Elaborada pelo autor.

A análise por difração de raios X mostrou que o pó de óxido de cobre sintetizados é monofásico. A fase cristalina foi identificada como sendo do CuO de estrutura monoclinica e grupo espacial C2/c³⁶.

5.6. Caracterização do óxido de cobre e cloreto de cobre por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho via ATR e Pastilhas de KBr

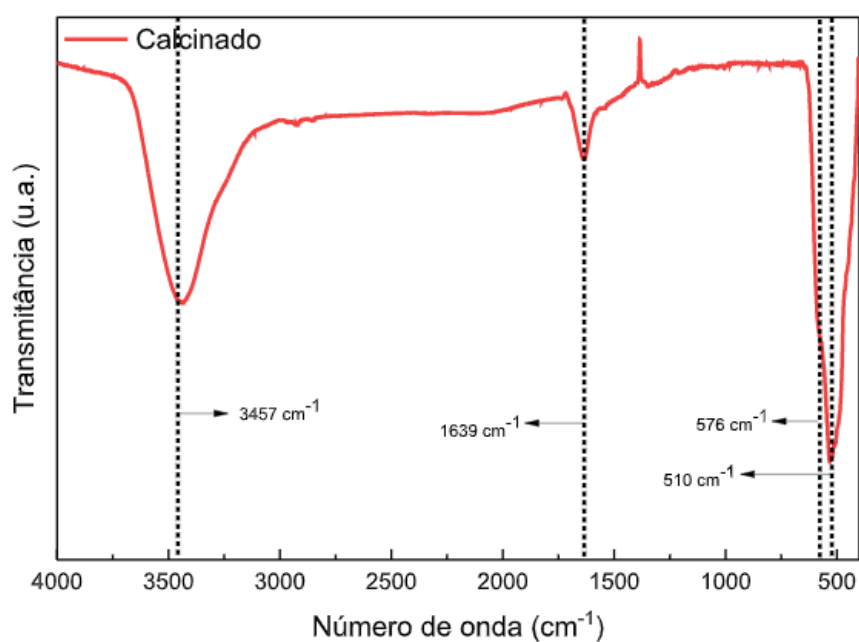
A análise por espectroscopia de absorção no infravermelho foi realizada para o óxido de cobre e para as resinas líquidas e em pó. Os espectros de infravermelho do pó da resina sem tratamento térmico e da resina calcinada são mostrados na figura 29. Para melhor visualização das bandas, o espectro de infravermelho da resina calcinada foi mostrado separadamente na figura 35.

Figura 35: Espectro de absorção no infravermelho da resina em pó, sem tratamentotérmico, e da resina calcinada.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 36: Espectro de absorção no infravermelho da resina calcinada.



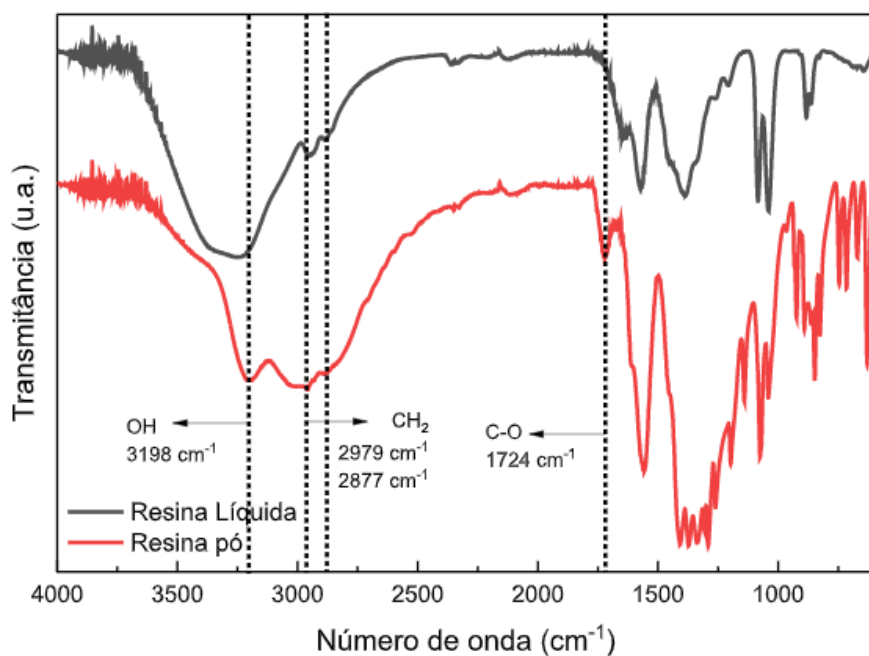
Fonte: Elaborada pelo autor.

De acordo com as Figuras 35 e 36, o espectro de infravermelho da resina calcinada mostra bandas entre 576 cm^{-1} e 510 cm^{-1} , as quais podem ser atribuídas às vibrações características da ligação oxigênio-metal do óxido de cobre³⁷.

As bandas entre 3475 cm^{-1} e 1639 cm^{-1} são atribuídas ao grupo O-H das molécula de água adsorvida na superfície do óxido de cobre.³⁸

A Figura 37 mostra os espectros de absorção da resina líquida e em pó, utilizando a ATR, no intervalo de 600 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} .

Figura 37: Espectro de absorção no infravermelho da resina líquida e em pó, utilizando a ATR.



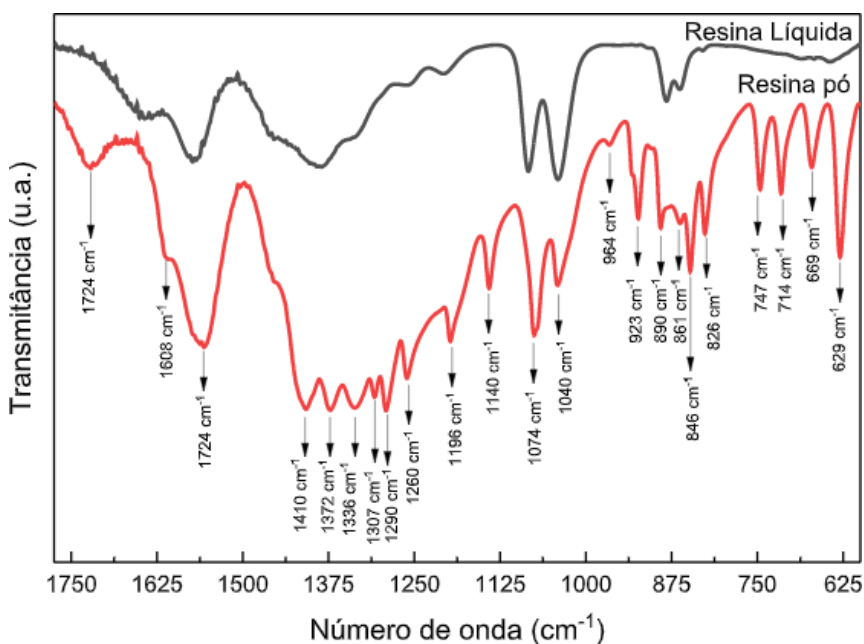
Fonte: Elaborada pelo autor.

Observando a figura 37 nota-se uma banda em 3198 cm^{-1} presente em ambos os espectros de infravermelhos, tanto na resina líquida, quanto na resina em pó (resina líquida desidratada). Essa banda pode ser atribuído ao grupo OH presente nos precursores $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (ácido cítrico) e $\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (etilenoglicol)³⁹

Ainda pode ser observado as bandas em 2877 cm^{-1} e 2979 cm^{-1} , que são atribuídas ao grupo CH_2 , característicos dos precursores. Por fim, é ilustrado ainda na figura 31 o estiramento C-O do ácido cítrico em 1724 cm^{-1} .³⁹

A Figura 38 mostra os espectros de absorção no infravermelho da resina líquida e empó, em escala ampliada, para melhor visualização das bandas presentes no intervalo de 625 a 1750 cm^{-1} .

Figura 38: Espectro de absorção no infravermelho da resina líquida e em pó com a escala ampliada ATR.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Tabela 3 lista as atribuições das bandas presentes nos espectros de infravermelho das resinas

Tabela 3 : Atribuições das bandas das resinas ^{40,41}

Banda de absorção	Atribuição
1724 cm ⁻¹	C-O
1608 cm ⁻¹	COO
1524 cm ⁻¹	CH
1410 cm ⁻¹	CH
1196 cm ⁻¹	CH ₂ torção e CH ₂ balanço
1140 cm ⁻¹	Cu-OH
1074 cm ⁻¹	CH ₂
1040 cm ⁻¹	C-O
964 cm ⁻¹	Cu-OH
923 cm ⁻¹	vibrações Cu-OH
890 cm ⁻¹	CH e CO estiramento
861 cm ⁻¹	C-C, CO estiramento

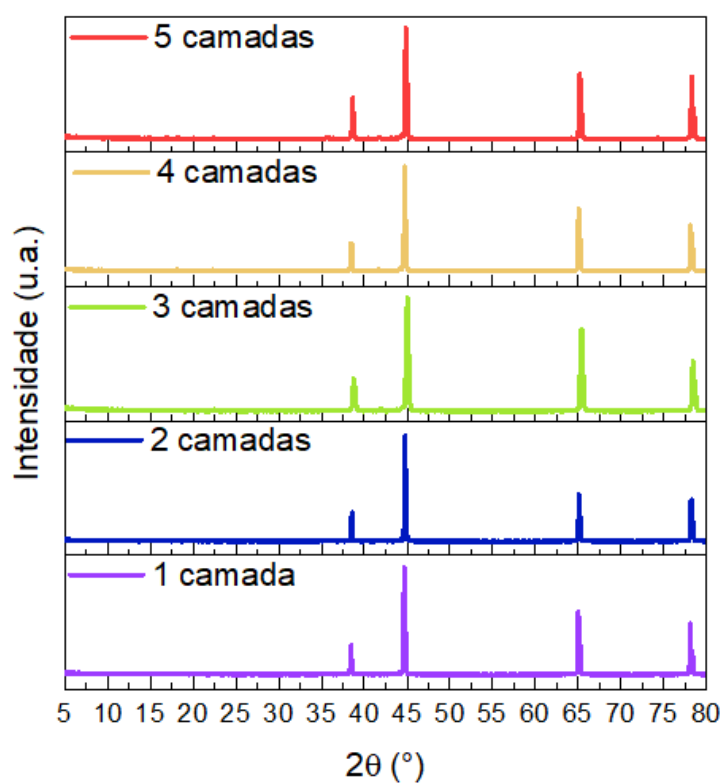
Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 38 ilustra o espectros de infravermelho das resinas, também fornece as bandas características, onde alguma das suas atribuições estão listadas na Tabela 3. As bandas 1724 cm⁻¹, 1040 cm⁻¹, 890 cm⁻¹ e 861cm⁻¹ são atribuídas a ligação C-O do ácido cítrico, as bandas 1524 cm⁻¹ 1410 cm⁻¹, 890 cm⁻¹ são atribuídas a ligação C-H, as bandas 1196 cm⁻¹ 1074 cm⁻¹, são atribuídas a ligação CH₂ característico de ambos os precursores, as bandas 1140 cm⁻¹, 964 cm⁻¹ e 923 cm⁻¹ são atribuídas a ligação Cu-OH, caracterizando assim a presença de cobre na resina, as bandas 1608 cm⁻¹ são atribuídas à ligação do COO e a banda 861 cm⁻¹ é atribuída a ligação C-C do ácido cítrico. ^{40,41}.

5.7 Difratoograma das placas contendo óxido de cobre.

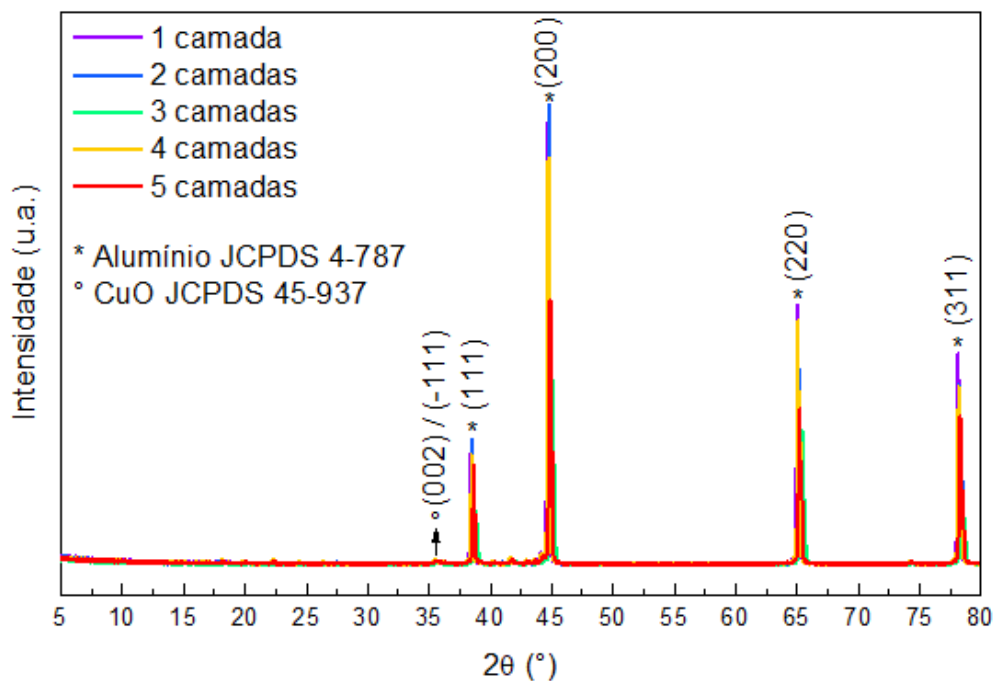
As Figuras 39 e 40 mostram os difratogramas de raios X das placas com suas respectivas camadas.

Figura 39: Difratoogramas de raios X das placas com suas respectivas camadas.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 40: Difratogramas de raios X das 5 placas contendo óxido de cobre



Fonte: Elaborada pelo autor.

Nas Figuras 39 e 40 pode-se observar a presença de picos característicos do alumínio, que correspondem aos planos (111) (200) (220) (311).

Os picos característicos do óxido de cobre (002) (-111) são apenas observados para as placas com 5 camadas, como mostrado na Figura 40, uma vez que para as camadas mais finas, o óxido de cobre não foi observado.

6. CONCLUSÃO

Foi possível concluir no quesito corrosão, todas as amostras sofreram corrosão ao meio em que foram expostas. Uma menor corrosão foi observada para a amostra matriz de alumínio virgem + cromo e matriz de alumínio pintado. Este comportamento pode ser atribuído ao banho químico, a base de cromo, na matriz de alumínio. Quanto as propriedades de hidrofobicidade e autolimpante, as 5 amostras de alumínio com 1, 2, 3, 4 e 5 camadas de óxido de cobre apresentaram propriedades hidrofílicas. No entanto, não foi observado a formação de uma gotícula redonda ou parcialmente redonda. Porém, mesmo a superfície não possuindo uma característica hidrofóbica, pode ainda sim possuir propriedade autolimpante, de menor grau, comparada com superfícies hidrofóbicas ou superhidrofóbicas.

Também foi possível concluir que o óxido de cobre tem propriedade antimicrobiana para o fungo *candida albicans*, em placa de alumínio com 3 camadas de óxido de cobre. Para o fungo *candida parapsilosis* não houve proliferação em nenhuma das 5 amostras.

7. REFERÊNCIAS

- 1- O que fazemos- Disponível em: <https://teknokroma.com.br/o-que-fazemos/>. Acesso em: 20/09/2021.
- 2- O que é ACM e quais as vantagens deste tipo de fachada- 2016 – Disponível em: <https://www.wpcdobrasil.com.br/single-post/2016/06/24/O-que-%C3%A9-ACM-e-quais-as-vantagens-deste-tipo-de-fachada>. Acesso em: 29/05/2019.
- 3- El-Trass, A. ElShamy, H. El-Mehasseb, I. El-Kemary, M. CuO nanoparticles: Synthesis, characterization, optical properties and interaction with amino acids. *Applied Surface Science*, Kafr ElSheikh - Egito, v. 258, n. 7, p. 2997-3001, 2012.
- 4- Phiwdang, K. Suphankija, S. Mekprasart, W. Pecharapa, W. Synthesis of CuO Nanoparticles by Precipitation Method Using Different Precursors. *Energy Procedia*, Bangkok - Tailândia v. 34, p. 740- 745,2013
- 5- Ananth, A. Dharaneedharan, S. Heo, M. Sun Mok. Y. Copper oxide nanomaterials: Synthesis, characterization and structure-specific antibacterial performance. *Chemical Engineering Journal*, República da Coreia, v. 262, p. 179-188, 2014.
- 6- Sanjay S. Latthe, P. Sudhagar, C. Ravidhas, A. Jennifer Christy, D. David Kirubakaran, R. Venkatesh, Anitha Devadoss, C. Terashima, K. Nakataac and Akira Fujishimaac. Self- cleaning and super hydrophobic CuO coating by jet-nebulizer spray pyrolysis technique, *CrystEngComm*, v. 17, p 2624, 2015.
- 7- Dayane T. M. A, William M. S. VERIFICAÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO E DA TENSÃO INTERFACIAL NA SUPERFÍCIE DE LIGA DE TITÂNIO. IN Congresso da Sociedade Latino Americana de Biomateriais, Órgãos Artificiais e Engenharia de Tecidos – SLABO, 14º, 2017, Maresias – SP. Botucatu- SP. Dep. de Bioprocessos e Biotecnologia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. P. 566-575.

- 8- Fundamentos da colorimetria – Disponível em: https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/9324/9324_3.PDF. Acesso em 01/12/2019.
- 9- MEDIDOR DE ESPESSURA DE PELÍCULA SECA / DE INDUÇÃO MAGNÉTICA/DE MÃO. Disponível em: <https://www.directindustry.com/pt/prod/byk-gardner-usa/product-11684-540405.html>. Acesso em 29/11/2019.
- 10- Moreira, V. Deposição eletro assistida de organossilanos como pré-tratamento para a pintura de substratos metálicos. Tese (Mestre em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 102. 2016.
- 11- FOLEY, R.T. Localized corrosion of aluminium alloys-A Review. Corrosion, Houston, v. 42, n. 5, p. 277-288, 1986.
- 12- KRIVIÁN, L. Meaning and measurement of corrosion potential. British Corrosion Journal, v.26, n.3, p.191-194, 1991.
- 13- VARGEL, C. Le comportement de l'aluminium et de ses alliages. 1^a Ed. Paris: DunodTechnique, 1979. 267p.
- 14- JONES, D.A. Principles and prevention of corrosion. 2nd. Ed. Nova York: Prentice-Hall, 1996. 572p.
- 15- MAZZOLANI, F. M. Aluminium alloy structures. 2nd.Ed. London: E&FN SPON, Chapman & Hall, 1994. 720p.
- 16- Nascimento A., Ribeiro M. A., Bernardi M. I. B., Costa A. C.F.M., Gama L. Síntese e Caracterização de Nanopartículas de NiO Pelo Método Pechini. Docplayer, 2016. Disponível em:<http://docplayer.com.br/11006092-Sintese-e-caracterizacao-de-nanopartículas-de-nio-pelo-metodo-pechini.html>. Acessor em:(20/08/2021).

- 17- Neftalí L. V. Carreño, Leite E. R., Santos L. P. S. Lisboa-Filho P. N. e Longo E. Síntese, caracterização e estudo das propriedades catalíticas e magnéticas de nanopartículas de Ni dispersas em matriz mesoporosa de SiO₂. Química nova, vol. 25, n. 6, p. 935-942, 2002.
- 18- Documento da Aluminum Association detalha os tipos de corrosão mais comuns no alumínio automotivo e as medidas de prevenção- 2017- Disponível em: <http://aluauto.com.br/prevencao-corrosao-do-aluminio/>. Acesso em 01/12/2019.
- 19- Alex M. N. Atividade fotocatalítica do TiO₂ e do sistema core-shell CoFe₂O₄@TiO₂ obtidos pelo método Pechini modificado. 2014. 85f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa- PB.
- 20- Fernandes B. F, Pinheiro B. T. Síntese de catalisadores compostos de óxido de cobre e alumínio: Efeito da temperatura de calcinação e método de impregnação. In: Nordeste de química, 1º, 2015, Natal-RN.
- 21- Alves M.C., Souza S.O., Santos J.C., Souza M.J.B., Pedrosa A.M.G. Estudo da influência das condições de síntese do método dos precursores poliméricos na formação de perovskitas do tipo LaNiO₃. Cerâmica, São Paulo, vol.57, no.342, jul. ago.set. 2011.
- 22- JE ten Elshof. Técnicas de deposição de solução química para crescimento epitaxial de óxidos complexos. In: G. Koster, M. Huijben and G. Rijnders. Epitaxial Growth of Complex Metal Oxides. Enschede. 2015 , p 69-93.
- 23- Revestimento por imersão - Disponível em: <https://stringfixer.com/pt/Dip-coating>. Acesso em 18/09/2021.
- 24- Mohammadzadeh A., Zadeh S. K. N., Saidi M, H., Sharifzadeh M. Chapter 3 Mechanical engineering of solid oxide fuel cell systems: geometric design, mechanical configuration, and thermal analysis. In: Mahdi Sharifzadeh. Design and Operation of Solid Oxide Fuel Cells: The Systems Engineering Vision for Industrial Application. 1.ed. Tehran: Academic Press, 2020, p. 85-130

- 25- JORNADA CIENTIFICA UEMS- NAVIRAÍ, 2º, 2012, Naviraí. ESTUDO DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO POR DIP-COATING. Dourados: Anais do Enic, 2012, 8f.
- 26- Ananth A., Dharaneedharan S., Heo M., Sun Mok. Y. Copper oxide nanomaterials: Synthesis, characterization and structure-specific antibacterial performance. Chemical Engineering Journal, República da Coreia, v. 262, p. 179-188, 2014.
- 27- Dizaj S. M., Lotfipour F., Barzegar-Jalali M., Zarrintan M.H., Adakai K. Antimicrobial activity of the metals and metal oxide nanoparticles. Materials Science and Engineering, Tabriz - Iran, v. 44, p. 278- 284, 2014.
- 28- Das D., Nath B. C., Phukon P., Dolui S. K. Synthesis and evaluation of antioxidant and antibacterial behavior of CuO nanoparticles. Colloids and surfaces. B, Bio interfaces, Índia, v. 101, p. 430-433, 2013.
- 29- Arab F. E., Paris E.C, Oliveira de Souza C.W., Ferreira M. D. AVALIAÇÃO DO EFEITO ANTIMICROBIANO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS METÁLICOS. In: Workshop de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio, IX, 2017, São Carlos: Embrapa Instrumentação, 21 e 22 de novembro 2017. p 205-208
- 30- Scheidt G. FILMES FINOS DE COBRE/ÓXIDO DE COBRE COMO AGENTES INIBIDORES DA DESEMPENHO DE BIOFILMES BACTERIANOS. 2013. 47f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais)- Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa.
- 31- Muñoz-Escobar A, Reyes-López S.Y. Antifungal susceptibility of *Candida* species to copper oxide nanoparticles on polycaprolactone fibers (PCL-CuONPs). *PLOS ONE*, v.15, n.2,p.1-12, 2020

- 32- ChenY., Hu S., Gasaway C., Tao X. Applications of Micro-Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) in the Geological Sciences—A Review. *International journal of molecular sciences*, v. 16, n. 12, p. 30223-30250, 2015.
- 33- Reflectância Total Atenuada (ATR)- Disponível em https://www.mt.com/br/pt/home/products/L1_AutochemProducts/ReactIR/attenuated-total-reflectance-atr.html. Acesso em 15/08/21
- 34- Princípios de espectoscopia de infravermelho- Disponível em <https://jasco.com.br/principios-de-espectroscopia-de-infravermelho-5/>. Acesso em 15/08/21.
- 35- Santos W., Yoshikawa D., Assis S., Costa I. TRATAMENTOS ALTERNATIVOS À CROMATIZAÇÃO COM CROMO HEXAVALENTE E SEUS EFEITOS NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO ALUMÍNIO 1050. In: Congresso ABM 66, 2011. São Paulo: 18 a 22 de julho.
- 36- Rangel W. SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE COBRE (II) PELO MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO. (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, p. 83. 2014
- 37- Mersiana H., Alizadeha M., Hadib N. Synthesis of zirconium doped copper oxide (CuO) nanoparticles by the Pechini route and investigation of their structural and antibacterial properties. *Ceramics International*. Shiraz, Iran, v.44, n. 16, p 20399-20408, 2018.
- 38- Arun K. J., Batra¹ A. K., Krishna A., Bhat K., Aggarwal M. D., Joseph Francis P. J. Surfactant Free Hydrothermal Synthesis of Copper Oxide Nanoparticles. *American Journal of Materials Science* , Vol. 5, n. 3^a, p. 36-38, 2015.

- 39- Cavalini E. A. Filmes finos obtidos a plasma em reagentes contendo ácido cítrico/etilenoglicol. 2012. 66 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2012.
- 40- Awwad A. M., Albiss B. Biosynthesis of colloidal copper hydroxide nanowires using Pistachio leaf extract. *Adv. Mater. Lett*, vol. 6, n. 1, p. 51-54, 2015.
- 41- Devamani R H. P., Alagar M. Synthesis and Characterisation of Copper II Hydroxide Nano Particles. *Nano Biomed. Eng*, Vol. 5, n. 3, p. 116-120, 2013.
- 42- MARIE, Curie. Você não pode esperar construir um..Marie Curie. **Pensador**, 2021. Disponível em: <https://www.pensador.com/frase/Mjg3MzI5OQ/>. Acesso em : 7 out.2021.